

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 397. Band

Kuratorium:

F. Paschen	M. Planck	R. Pohl
A. Sommerfeld	M. Wien	E. Warburg

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1930 erscheinen die Bände 4, 5 und 6 mit je 8 Hefen. Der Abonnements-
preis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung
für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 27. Mai 1930.

Inhalt

	Seite
J. Schechtmann-Moskau, Über die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen nach der Ionisationsmethode. (Mit 19 Figuren) . . .	153
W. Gerlach-München, Ramanspektren von kristallisierten und gelösten Nitratsalzen. (Mit 4 Figuren)	196
M. Didlaukies-Königsberg i. Pr., Schwankungserscheinungen und Lichtzerstreuung. (Mit 3 Figuren)	205
R. Peierls-Zürich, Zwei Bemerkungen zur Theorie der Leitfähigkeit	244
H. E. Hollmann-Darmstadt, Schwingungen in Dreielektrodenröhren mit positivem Gitter. (Mit 6 Figuren)	247
W. Deubner-Gießen, Versuche über die Reflexion von Röntgenstrahlen an einem künstlich hergestellten Schichtenkörper. (Mit 5 Figuren)	261
E. Brüche-Berlin-Reinickendorf, Wirkungsquerschnitt und Molekelbau der Isomere von C_4H_{10} . (Mit 6 Figuren)	281
E. Lau und O. Reichenheim-Charlottenburg, Untersuchungen über Gasentladungen in Wasserstoff. II. (Mit 3 Figuren) . .	296

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Gruneisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mittheilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.



k
u
v
f
a
e
d
"
e
λ
t
t
s
v
b
s
I
F
M
g
e
V

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1930, BAND 5, HEFT 2

Über die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen nach der Ionisationsmethode

Von J. Schechtmann

(Mit 19 Figuren)

Die Feldverzerrung in dem Meßraume der Ionisationskammer wirkt in starkem Maße auf die Ionisationsmessung und auf die „r“-Einheitsbestimmung. Diese Feldverzerrung ist von der Konstruktion der Elektroden, vom Potential der Stirnflächen und vom Abstand der Stirnflächen von der Meßelektrode abhängig. Bei entsprechender Auswahl der geometrischen und elektrischen Bedingungen im Innern der Kammer kann man die Feldverzerrung in der Kammer praktisch ausschalten. Den „Wandwirkungsausfall“ nach Holthusen konnten wir nicht entdecken im Bereiche der Strahlenhärte von $\lambda_{eff} = 0,80 \text{ \AA}$ bis $\lambda_{eff} = 0,16 \text{ \AA}$. Wandwirkungsbeitrag von dem Ein- und Austrittsfenster gibt in der Kammer eine Zusatzionisation bei den schweren Fensterstoffen (Cu). Es wurde gezeigt, daß bei der vollen Ausschaltung der Feldverzerrung in der Kammer und bei dem ungeschlossenen Ein- und Austrittsfenster die Ionisationsmessungen von den physikalischen Abmessungen der Ionisationskammer unabhängig sind. Der Durchmesser des Eintrittsfensters übt in weiten Grenzen keinen Einfluß auf die Meßergebnisse aus. Bei Vergleichsmessungen mit zwei Meßgeräten hat die Lage der Geräte in bezug auf die Röhrenachse einen starken Einfluß auf die Meßergebnisse und ruft die Wellenlängenabhängigkeit der Messungen hervor.

I. Teil: Der Einfluß der Verzerrung des elektrischen Feldes im Innern der Ionisationskammer auf die Ionisationsmessungen

Inhalt: § 1. Allgemeines. — § 2. Die Meßmethode. — § 3. Die Verzerrung des elektrischen Feldes in der Kammer unter dem Einfluß der geometrischen und elektrischen Bedingungen im Innern der Kammer. — § 4. Die Feldverzerrung und der Sättigungsstrom.

§ 1. Allgemeine Betrachtungen über die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen nach der Ionisationsmethode

Als Voraussetzung für die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen nach der Ionisationsmethode ist die Feststellung der Intensitätseinheit anzustreben. Auf Grund des Vorschlages von H. Behnken wurde zuerst von der Deutschen Röntgengesellschaft und später von dem 2. Internationalen Radiologenkongreß in Stockholm im Jahre 1928 folgender Wortlaut für die Definition einer Intensitätseinheit angenommen:

„Die internationale Einheit stellt eine Röntgenstrahlenmenge dar, die bei voller Ausnutzung der sekundären Elektronen und unter Vermeidung der Wandwirkungen in der Ionisationskammer in einem Kubikzentimeter atmosphärischer Luft bei 0° C und 76 cm Quecksilberdruck eine solche Leitfähigkeit bewirkt, daß eine Ladung von einer elektrostatischen Einheit beim Sättigungsstrom gemessen wird.

Die internationale Einheit der R-Strahlung wird „Röntgen“ genannt und durch den Buchstaben „r“ bezeichnet“.

In diesem Wortlaut der Intensitätseinheit werden auch die Messungsbedingungen festgestellt: 1. Das Vorhandensein eines Sättigungsstromes, 2. volle Ausnutzung der sekundären Elektronen und 3. Vermeidung der Wandwirkungen.

Als Grundlage für solche Definition wurde die Arbeit von A. Becker und H. Holthusen¹⁾ angenommen. Becker und Holthusen haben die Frage theoretisch und experimentell eingehend untersucht und haben gezeigt, daß es möglich ist, aus den Lenardschen Zahlen über die Kathodenstrahlen die Bahnlänge der Photoelektronen zu bestimmen. Dementsprechend muß man die Kammerabmessungen so berechnen, daß alle von dem Strahlenbündel im Innern der Kammer ausgehenden schnellen Elektronen sich innerhalb des freien Luft- raumes totlaufen, ohne die Wände der Kammer zu erreichen,

1) A. Becker u. H. Holthusen, Ann. d. Phys. 64. S. 625. 1921.

und außerdem sollen die Wandelektronen durch die sogenannten Schutzelektroden ausgeschaltet werden. Es ist aber durch eine Reihe von Autoren gezeigt worden [Kriegesmann¹⁾, O. Gaertner²⁾], daß Beckers und Holthusens Darlegungen mit späteren Untersuchungen über den Comptoneffekt nicht völlig im Einklang sind und daß eine Verminderung des Kammerdurchmessers von 25 bis 10 cm im Wellenlängenbereich von 0,55 bis 0,092 Å keine merkbare Änderung der Ionisation hervorruft.

Es muß betont werden, daß in der Arbeit von A. Becker und H. Holthusen kein Hinweis auf die mögliche Störung des Kraftlinienverlaufes im Innern der Kammer zu finden ist.

Die ersten, die ihre Aufmerksamkeit dieser Frage gewidmet haben, waren H. Behnken und R. Jaeger.³⁾ Sie haben gezeigt, daß das Vorhandensein des Elektronenstiels eine Störung des Kraftlinienverlaufes in der Kammer und eine Änderung des zu messenden Ionisationsstromes hervorrufen kann.

Taylor hat im Bureau of Standards⁴⁾ den Einfluß auf die Ionisationsmessung der Potentialveränderung der Meßelektrode während der Messung untersucht und schreibt die Ursache dieses Effektes der Verzerrung des Kraftlinienverlaufes zu, die infolge des Potentialunterschiedes zwischen Meß- und Schutz-elektrode entsteht.

H. Küstner⁵⁾ in seinem Vortrage im II. Internationalen Kongreß und Duane⁶⁾ und E. Lorenz in ihrer Arbeit mit der Standardionisationskammer haben auf die Möglichkeit der Verzerrung des Kraftlinienverlaufes in der Kammer durch den Einfluß des Stirnflächenpotentials hingewiesen.

Gleichzeitig mit der Aufgabe, eine absolute Bestimmung der „r“-Einheit auszuführen, um unsere und die deutsche Einheit zu vergleichen und sie bei der Eichung der praktischen Dosimeter zu verwenden, haben wir auch die Aufgabe gestellt,

1) L. Kriegesmann, Ztschr. f. Physik **32**, Nr. 7. S. 542. 1925.

2) O. Gaertner, Strahlentherapie **26**, I. S. 79. 1927.

3) H. Behnken u. R. Jaeger, Ztschr. f. techn. Physik **12**, S. 563. 1926.

4) Taylor, Bureau of Standards. Journal of Research, Nr. 4. 1929.

5) H. Küstner, Abstracts Communications of Internat. Congress 1928.

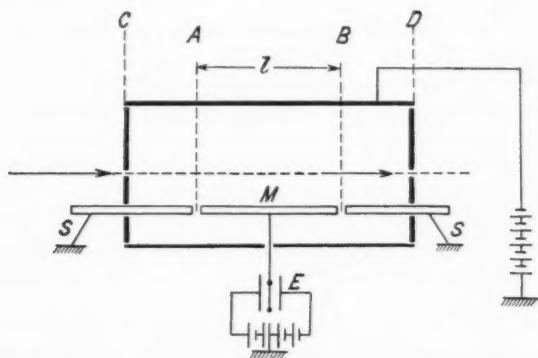
6) W. Duane u. E. Lorenz, Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen **37**, Nr. 5. S. 691. 1928.

die Abhängigkeit der Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen nach der Ionisationsmethode von den geometrischen und elektrischen Bedingungen im Innern und außerhalb der Kammer experimentell zu untersuchen.

§ 2. Die Meßmethode

1. Allgemeines Schema der Ionisationsmessung (Fig. 1)

Ein X-Strahlenbündel tritt durch eine Reihe von Bleiblen in das Eintrittsfenster der Ionisationskammer ein und ruft die Luftionisation hervor.



Das prinzipielle Schema der Ionisationskammer

C und *D* = die vordere und die hintere Stirnfläche

M = Meßelektrode, welche mit dem Saitenelektrometer (*E*) verbunden ist

S = geerdete Schutzelektroden

Fig. 1

Die Ionisationskammer stellt einen Zylinderkondensator vor. An dem äußeren Kondensatorbelag (die äußere Kammerwand) wird eine für den Sättigungsstrom ausreichende Spannung gelegt. Der innere Kondensatorbelag ist die eigentliche Meßelektrode und wird mittels eines hochisolierten Leiters mit dem Elektrometer verbunden. Um die Wandelektronenbeteiligung zu vermeiden, werden nach den Vorschlägen von Friedrich und Behnken vor und hinter den eigentlichen Meßelektroden sogenannte Schutzelektroden angebracht. Die

Schutzelektroden sind geerdet. Durch die Potentialdifferenz zwischen der äußeren Wand und der Meßelektrode gelangen zur Meßelektrode diejenigen Ionen, welche längs des Strahlenbündels im abgegrenzten Raume entsprechend der Länge der Meßelektrode erzeugt werden. Die Ionen rufen die Ladung des Systems (Elektrometer, Ionisationskammer) hervor, und die Ladungszeit für eine bestimmte Zahl der Skalenteile ist für die Intensität der *R*-Strahlen charakteristisch: $I = \frac{A}{t}$, wo I = Intensität, t = Ladungszeit und A = const.

2. Die Messung der Ionisation als Funktion der Meßelektrodenlänge [nach Behnken ¹⁾]

Der obenerwähnte Grundsatz, daß zur Meßelektrode diejenigen Ionen gelangen, welche im abgegrenzten Raume der Kammer, der Länge der Meßelektrode entsprechend, erzeugt werden, ist nur bei der Voraussetzung gültig, daß das elektrische Feld im Innern der Kammer nicht verzerrt wird und daß die Kraftlinienbahnen in dem Raume zwischen der Meß- und Schutzelektrode ganz exakt senkrecht zur Kammerachse laufen. Dann ist (I) die einfache Funktion von (l): $I = K \cdot l$, wo K = const und l = Meßelektrodenlänge ist.

Durch die Verzerrung des Kraftfeldes wird diese einfache Proportionalität zwischen (I) und (l) gestört, und die Kurve, welche (I) als Funktion von (l) darstellt, ist keine aus dem Koordinatenanfang beginnende Gerade mehr, sondern eine gekrümmte Kurve. Der geradlinige Teil dieser Kurve ist nach oben oder nach unten verschoben, je nach der Verzerrung des Kraftfeldes. Der Kreuzpunkt mit der Abszissenachse der graphischen Verlängerung des geradlinigen Teiles der Kurve stellt die „effektive“ Länge der Meßelektrode dar. Die „effektive“ Länge der Meßelektrode wird kleiner oder größer als die natürliche Länge, je nach der Richtung der Feldverzerrung. Die Messung der Ionisation (I) als Funktion von der Meßelektrodenlänge (l) gibt uns auf diese Weise eine Testmethode, um die Feldverzerrung in der Ionisationskammer zu untersuchen, ohne irgendeine Hilfselektrode oder eine Sonde, welche selbst zur Ursache der Feldverzerrung werden kann, ins Innere der Kammer hineinzuführen. Die meisten in dieser Arbeit be-

1) H. Behnken u. R. Jaeger, a. a. O.

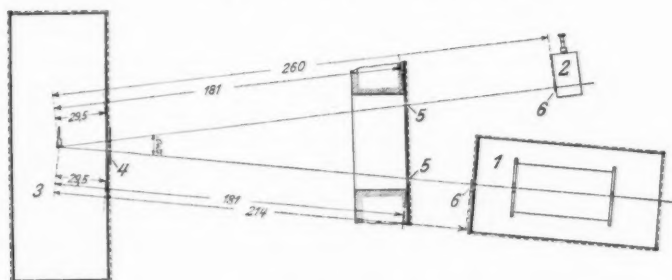
schriebenen Untersuchungen wurden nach dieser Methode ausgeführt (vgl. Figg. 4, 6, 7, 8, 9, 18, 19).

Man kann diese Methode als „Ionisationssonde“ bezeichnen.

3. Die Anwendung der Zweikammermethode mit gleichzeitiger Ablaufzeitablesung

Um den Einfluß der Intensitätsschwankungen auf die Meßresultate zu beseitigen und gleichzeitig die Größe der „ r “-Einheit, welche bei uns absolut bestimmt wurde, mit der „ r “-Einheit von Küstner zu vergleichen, wurden Intensitätsmessungen gleichzeitig an zwei Meßgeräten ausgeführt.

1. An einer Experimentalkammer, welche in unserem Laboratorium verfertigt wurde (1 in Figg. 2 und 3).



Die Lage der Ionisationskammer

1. Die Experimentalkammer
2. Das Eichstandgerät nach Küstner
3. Bleikasten für die Röntgenröhre. Bleidicke = 6 mm
4. Bleiblennde Nr. 1, 30 mm im Durchmesser
5. Bleiblennde Nr. 2, 30 mm im Durchmesser
6. Bleiblennde Nr. 3 auf der Stirnfläche der Kammer (Eintrittsfenster)

Fig. 2

2. An einem kleinen Eichstandgerät nach Küstner von Firma Spindler und Hoyer Nr. 113, welches in Göttingen von Küstner in R -Einheiten¹⁾ geeicht worden war (2 in Fig. 2).

4. Bezeichnungen

Im folgenden werden wir solche Bezeichnungen benutzen:
 $I_H [\text{cm}^3]$ ist der Ionisationswert in Absolutseinheiten in 1 cm^3 atmosphärischer Luft in einer Zeiteinheit bei Normal-

1) Die R -Einheit unterscheidet sich von der r -Einheit dadurch, daß sie auf 18° bezogen ist.

bedingungen. (Vgl. oben die Definition der Internationalen Röntgeneinheit.)

$I_H [\text{cm}^3] = K \cdot \frac{E \cdot C}{t \cdot V}$, wo $K = \text{const}$ ist, $E = \text{Potential}$, $C = \text{Kapazität des Systems}$, $t = \text{Ablaufzeit}$ und $V = \text{Volum der bestrahlten Luft in der Kammer, welches der Länge der Meßelektrode entspricht}$.

$I_H = I_H [\text{cm}^3] \cdot l = K \frac{EC}{tq}$ ist die Ionisation in Absolut-einheiten in (l) Kubikzentimeter Luft bei Normalbedingungen, wo q der Querschnitt der bestrahlten Luftsäule in der Kammer in Quadratzentimetern ist und l seine Länge. Oder ist $I_H = K \frac{EC}{tq}$ die gesamte Ionisation in der Kammer in bezug auf 1 cm^2 des Querschnitts des R -Bündels in der Kammer.

I_H/R_K ist der Wert der Ionisation in der Kammer in Absoluteinheiten in bezug auf 1 cm^2 des Bündelquerschnitts in der Kammer und auf eine Röntgeneinheit „ R “, welche mit dem Küstnerschen Gerät gemessen wird.

$\frac{I_n}{R_K} [\text{cm}^3] = m = \frac{I_H}{R_K} : l$ ist die Ionisation der Luft in der Kammer in absoluten Einheiten bei Normalbedingungen in bezug auf 1 cm^3 der Luft und auf eine Röntgeneinheit (R), die mit dem Küstnerschen Gerät gemessen wurde.

Die Abweichungen des Wertes der Größe „ m “ von „Eins“ weisen entweder auf die Fehler in absoluten „ R “-Einheitsmessungen oder auf die verschiedene Intensität zweier Röntgenbündel, welche in zwei zu vergleichende Kammern gelangen.

In den Figuren, wo I als $f(l)$ aufgetragen ist, sind auch die Werte von $m = \frac{I_H}{R_K} [\text{cm}^3]$ angegeben.

Mit λ_{eff} bezeichnen wir die mittlere Wellenlänge, welche aus der Halbwertschicht in Cu mittels der Rott-Schellschen Tabellen der Absorptionskoeffizienten errechnet wird.

Den Abstand von der Meßelektrode bis zur Stirnfläche bezeichnen wir als (l_s) , weil dieser Abstand der Länge der Schutz-elektrode gleich ist (mit einer Korrektur auf den Zwischenraum an beiden Seiten der Meßelektroden).

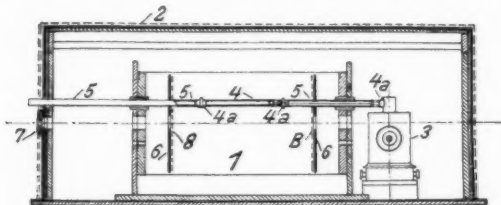
5. Konstruktion der Experimentalkammer

Für die Untersuchung wurde die zylindrische Form der Ionisationskammer ausgewählt, weil diese Form die häufigste

Anwendung in den Eichstellen [Behnken¹⁾, Küstner²⁾] hat, und weil man a priori gerade bei dieser Form die größte Möglichkeit der Feldkraftverzerrung erwarten kann [zum Unterschied von der Standards Ionisationskammer in plattenparalleler Form nach Duane³⁾ und Glasser⁴⁾].

Zum Umtausch der Elektroden wurde die Seitenwand der Kammer ablegbar gemacht.

Die Elektroden haben zylindrische Form und einen Durchmesser: für Meßelektroden von 2–30 mm und für die Schutz-



Konstruktion der Experimentalkammer

1. Die zylindrische Ionisationskammer, 50 cm Länge und 25 cm im Durchmesser. Wandmaterial: Aluminium
2. Äußere Bleikiste für Röntgenstrahlenschutz
3. Saitenelektrometer nach Lutz-Edelmann
4. Meßelektrode, welche mit dem Elektrometer verbunden ist
- 4a. Verbindungsstücke aus Bernstein zwischen den Meß- und Schutzelektroden
5. Geerdete Schutzelektroden
6. Zusatzstirnflächen
7. Bleiblende Nr. 3 (das Eintrittsfenster)
8. Aluminiumbelag auf den Zusatzstirnflächen

Fig. 3

elektroden immer 14 mm. Die Länge der Meßelektroden variierte von 5–30 cm, die Länge der Schutzelektroden von 0–15 cm.

Die Meßelektrode wurde nach Behnken und Jaeger⁵⁾

-
- 1) H. Behnken, a. a. O.
 - 2) H. Küstner, Strahlungstherapie 27. S. 331. 1927.
 - 3) W. Duane u. E. Lorenz, Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen 37. Nr. 5. S. 691. 1928.
 - 4) O. Glasser, Strahlentherapie 27. S. 162. 1927.
 - 5) H. Behnken u. R. Jaeger, Ztschr. f. technische Physik Nr. 12. S. 563. 1926.

ohne Elektrodenhalter unmittelbar an den Schutzelektroden mit einer Bernsteinisolation befestigt (4 und 5 in Fig. 3).

An die äußere Kammerwand wurde die negative Spannung einer Akkumulatorenbatterie gelegt. Die Batterie hatte die Spannung bis 1200 Volt, aber 640 Volt waren meistens ausreichend für den Sättigungsstrom.

Die Empfindlichkeit eines Saitenelektrometers nach Lutz-Edelmann wurde zu 30 Volt/90 Skt. ausgewählt. Die Zusatzspannung ± 70 Volt auf den Elektrometerschneiden wurde von einer Normalbatterie, welche in unserem Laboratorium nach Clark verfertigt, gegeben.

Die Kammer zusammen mit dem Elektrometer wurde in einem Bleikasten untergebracht, der gleichzeitig den Strahlen- und den elektrostatischen Schutz darstellte. Der Bleikasten wurde an die Erde gelegt (2 in Fig. 3).

Als Material für die Wände wurde Aluminium, für die Elektroden Messing verwandt.

6. Die Lage der Meßgeräte

Als Hochspannungsgenerator diente eine Transformator-einrichtung mit Kondensatoren und Kenotronen, welche in den Werkstätten unseres Instituts nach der Verdreifachungs-schaltung von Greinacher und nach dem Schema und der Skizze des Ingenieurs unseres Instituts W. A. Witka¹⁾ ver-fertigt wurde.

Der Öltransformator wurde bis 100 kV gebaut, und man konnte die Röhrenspannung bis zu 300000 Volt steigern. Die Spannung war eine pulsierende mit Spannungsschwankungen von $\frac{1}{3}$ bis zur Vollspannung.

Die Röntgenröhre wurde in einer zylindrischen Bleikiste von 6 mm Dicke untergebracht. Die Röntgeneinrichtung und die Bleikiste mit der Röhre wurden von den Meßkammern ge-trennt im benachbarten Raume aufgestellt, um die Beeinflussung der Hochspannung auf die Meßresultate zu beseitigen.

Die Bahn des Röntgenstrahlenbündels von der Röntgen-röhre durch die Wand zwischen dem Apparaten- und Meßraum bis zum Eintrittsfenster der Ionisationskammer ist in der Fig. 2 dargestellt. 4, 5 und 6 auf der Figur sind die hintereinander-

1) W. A. Witka, Journal der angewandten Physik Bd. III. Nr. 3 bis 4. S. 326. 1926 (russisch).

gestellten Bleibenden. Der Winkel zwischen zwei Röntgenbündeln für beide Meßkammern betrug 12° .

Um die Korrektur auf die Luftabsorption auszuschalten, wurden beide Meßkammern so aufgestellt, daß die Mitte der beiden Kammern im gleichen Abstände vom Röhrenbrennpunkt war.

7. Meßgenauigkeit¹⁾

Die Spannung an der Röhre wurde mittels der Autotransformer mit Doppelregulierung und Schieberegostat von einem Widerstand unter 1 Ohm²⁾ reguliert. Um die Spannungskonstanz zu beobachten, diente ein Präzisionsvoltmeter, welches an die Primäre des Röntgentransformers eingeschaltet wurde. Für die Heizung diente eine Akkumulatorbatterie. Das Verhältnis der Zeitablesungen auf zwei Geräten (t_H/t_K) während einer Meßreihe ergab Abweichungen von $\pm 0,25$ Proz.

Die Elektrometerempfindlichkeit wurde täglich während der Messung mittels eines Präzisionsvoltmeters kontrolliert. Das Voltmeter selbst wurde mit dem Potentiometer nach Raps und mit dem Normalelemente nach Weston geeicht. Auch die Widerstände in dem Kompensator wurden mittels einer neuen Präzisionsstöpselmeßbrücke von F. H. Br. geprüft. Der Fehler der Elektrometereichung war $\pm 0,1$ Proz.

Die Kapazitätsmessungen wurden mit einem Präzisionsmeßkondensator nach Wulf von der Firma Leybold nach der Methode von Wulf³⁾ ausgeführt. Der Meßkondensator wurde in der Hauptanstalt für Maße und Gewichte in Leningrad geprüft. Maximale Abweichungen vom Prüfungsschein der Firma Leybold sind $\pm 0,7$ Proz. Als Etalone diente ein Meßkondensator von F. Spindler und Hoyer, Modell PTR, mit dem Prüfungsschein von PTR und mit einer Meßgenauigkeit $\pm 0,4 \cdot 10^{-12}$ μuF .

Der gesamte Eichungsfehler des Kondensators nach Wulf wird als $\pm 1,7$ Proz. berechnet. Der maximale Fehler der Messung mit dem Kondensator $\pm 0,6$ Proz.

1) Ausführliche Angaben über die Meß- und Berechnungstechnik und Diskussion über die möglichen Fehler werden in der nächsten Mitteilung gegeben.

2) Heyde u. E. Saupe, Strahlentherapie 23. Nr. 2. S. 217. 1926.

3) Th. Wulf, Phys. Ztschr. 26. S. 355. 1925.

Der Durchmesser der Eintrittsblende wurde mit einem zylindrischen Endmaße mit der Durchmesserdiffereenz 0,01 mm und mittels eines Präzisionskomparators von F. Leiss ausgemessen.

Zur Länge der Meßelektrode wurde die Halbsumme der Zwischenräume der Meß- und Schutzelektroden addiert (4a in Fig. 3). Maximaler Fehler war $\pm 0,5$ mm.

Der mittlere beobachtete Fehler des Mittelwertes

Strahlung	Datum*) der Meßreihe	1. VIII. 1929	2. VIII. 1929	3. VIII. 1929	5. VIII. 1929	6. VIII. 1929	Mittelwert	Max. Fehler d. einz. Meßreihe	Mittlere Fehler der einzelnen Meßreihe	Mittlere Fehler d. Mittelwertes
								$\frac{\circ}{\circ}$	$\frac{\circ}{\circ}$	$\frac{\circ}{\circ}$
40 KV, ohne Filter . . .		149	147	148	156	151	150,2	$\pm 3,8$	$\pm 2,4$	$\pm 1,1$
90 KV, Filter 0,05 mm Cu		156	150	152	156	150	153,4	$\pm 3,9$	$\pm 2,45$	$\pm 0,9$
160 KV, Filter 1,3 mm Cu		151	150	157	159	155	154,4	$\pm 3,0$	$\pm 2,52$	$\pm 1,12$

*) Die Zahlen in der Tabelle sind Mittelwerte der 5—6 Messungen in einer Meßreihe. Der mittlere Fehler innerhalb einer Meßreihe war $\pm 0,25\%$.

Der gesamte Meßfehler

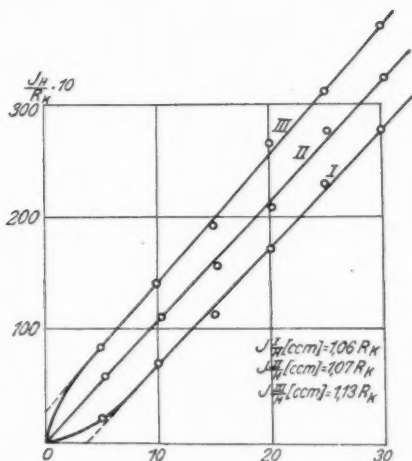
1. Der Fehler der Kondensatoreichung	$\pm 1,7\%$
2. Der Fehler der Elektrometereichung	$\pm 0,1$
3. Der zufällige mittlere Meßfehler (der Tabelle gemäß)	± 1
	$\pm 2,8\%$

§ 3. Die Verzerrung des elektrischen Feldes in der Kammer in Abhängigkeit von geometrischen und elektrischen Bedingungen im Innern der Kammer

1. Die Verzerrung des elektrischen Feldes im Innern der Ionisationskammer unter Beeinflussung der Durchmesserdiffereenz zwischen der Meß- und Schutzelektrode

Es waren 3 Fälle untersucht:

1. Die Durchmesser der Meß- und Schutzelektroden sind gleich ($d_M = 14$ mm, $d_S = 14$ mm). Die Kraftlinien sind parallel. Keine Feldverzerrung.

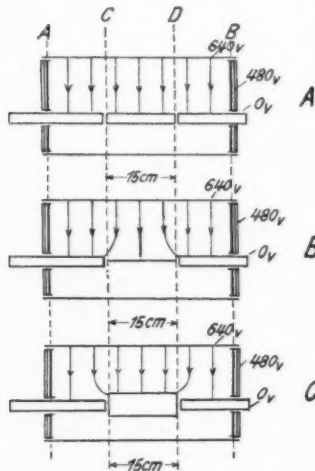


Einfluß der Differenz der Elektrorendurchmesser auf den Verlauf der Ionisationskurven

Durchmesser der Schutzelektroden 14 mm

Durchmesser der Meßelektrode: I = 2 mm, II = 14 mm, III = 30 mm

Fig. 4



A Schema der Feldverzerrung in der Kammer im Falle der Durchmesser-differenz der Elektroden

A = keine Durchmesser-differenz.
Durchmesser der Meßelektrode = 14 mm

B = Durchmesser der Meßelektrode = 2 mm

C = Durchmesser der Meßelektrode = 30 mm

Fig. 5

2. Der Durchmesser der Meßelektroden ist kleiner als der der Schutzelektroden ($d_M = 2$ mm, $d_S = 14$ mm). Die Kraftlinien krümmen sich nach außen. Die „effektive“ Länge der Meßelektrode ist kleiner als die natürliche Länge.

3. Der Durchmesser der Meßelektrode ist größer als der der Schutzelektroden ($d_M = 30$ mm, $d_S = 14$ mm). Kraftlinien krümmen sich nach innen. Die „effektive“ Länge der Meßelektrode ist größer als die natürliche.

Die Versuchsbedingungen. Die Messungsbedingungen in allen 3 Fällen waren so ausgewählt, daß alle anderen möglichen Störungen des elektrischen Feldes außer dem Einfluß der Durchmesserdifferenz vermieden sein sollten.

Die vordere und die hintere Wand hatten das Potential von 480 Volt (Normalpotential, vgl. unten), das Potential auf der Zylinderwand war 640 Volt.

Die Länge der vorderen Schutzelektrode betrug 16–30 cm. Die Länge der hinteren Schutzelektroden bis 8 cm. Die Länge der Meßelektroden: 5, 10, 15, 20, 25, 30 cm.

Die Meßergebnisse sind in der Fig. 4 angegeben. Auf der Ordinate sind die Werte von $\left(\frac{I_H}{R_K}\right) \cdot 10$ eingetragen und auf der Abszisse die Länge (l) der Meßelektrode in Zentimetern. In der Figur sind auch die Werte von $m = \left(\frac{I_H}{R_K}\right) [\text{cm}^3]$ dargestellt. Sie sind in allen 3 Fällen größer als 1, was durch die unsymmetrische Lage der beiden Ionisationskammern in bezug auf die Röntgenröhre erklärt werden kann.

Der Wert von „ m “ ändert sich von 1,06–1,13 beim Übergang von der dünnen zur dicken Elektrode.

Man sieht in Figg. 4 und 5, daß ein Durchmesserunterschied zwischen den Meß- und Schutzelektroden eine Influenz auf die Größe der zu messenden Ionisation ausüben kann und daß die „effektive“ Länge der Meßelektrode größer oder kleiner als die natürliche Länge sein kann, je nachdem, welche Richtung die Krümmung der Kraftlinien nimmt.

Kompensation der Feldverzerrung. Die Feldverzerrung infolge des Unterschiedes in dem Elektrodendurchmesser kann durch eine Zusatzspannung auf den Schutzelektroden kompensiert werden.

Tabelle 1

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Die Korrektur der Feldverzerrung durch Hilfsspannung auf den Schutz-
elektroden bei Durchmesserunterschied zwischen Elektroden

Hilfsspannung auf d. Schutzelek- troden Durch- messer d. Meßelektrode	0 V.	9 V.	19,3 V.	28,8 V.	40 V.	80 V.	120 V.	140 V.
14 mm	223	225	227	229	232	—	—	—
2 mm	184	184	—	184	216	217	233	236

Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie oben.

Die Länge der Meßelektroden $l = 20,2$ cm.

Bei der Benutzung der dünnen Elektroden ist also eine Hilfsspannung von 100 Volt für die Schutzelektroden notwendig, um die Feldverzerrung zu kompensieren und denselben Absolutwert der Ionisation $\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 = 225 \right)$ wie bei normaler Konstruktion der Elektroden und 9 Volt Hilfspotential zu bekommen.

Schlußfolgerungen. 1. Der Unterschied in dem Durchmesser der Meß- und Schutzelektroden ruft eine starke Feldverzerrung in der Ionisationskammer hervor und eine Vergrößerung oder Verminderung des Ionisationswertes (der Richtung der Kraftlinienverschiebung entsprechend).

2. Bei Berechnung des Wertes der Ionisation in 1 cm^3 Luft in Absoluteinheiten: $I_H [\text{cm}^3]$, muß man nicht die natürliche Länge, sondern die „effektive“ Länge der Meßelektrode in Betracht ziehen. Diese „effektive“ Länge wird durch den Schnittpunkt der Verlängerung des geradlinigen Teiles der Ionisationskurve mit der Abszissenachse angegeben.

3. Die vom Durchmesserunterschied verursachte Feldverzerrung kann durch die Hilfsspannung auf der Schutz-
elektrode kompensiert werden.

2. Die Verzerrung des elektrischen Feldes in der Kammer
in Abhängigkeit von dem Potentialunterschied
zwischen Meß- und Schutzelektroden

Es wurde die Ionisation in der Kammer gemessen bei dem Anfangspotential der Meßelektrode: 1. 0 Volt und 2. 16,6 Volt. Zu diesem Zwecke wurde die Ablaufzeit im ersten Falle von

0—50 Skt., im zweiten Falle von 50—100 Skt. abgelesen. Man konnte also einen Spannungsunterschied zwischen Meß- und Schutzelektroden während der Messung erhalten, welcher im ersten Falle dem Maximalwerte von 16,6 Volt und im zweiten Falle dem Maximalwerte von 33,2 Volt entsprach. Mittels der *Hilfsspannung* auf den Schutzelektroden konnte man diesen Potentialunterschied und die entsprechende Feldverzerrung korrigieren.

Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie oben. Die Meßelektrode ist 14 mm im Durchmesser und 15,3 cm lang.

Die Schutzelektroden sind 14 mm im Durchmesser.

Tabelle 2

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Die Korrektur der Feldverzerrung durch Hilfsspannung auf den Schutzelektroden bei Potentialunterschied zwischen Elektroden

Hilfsspannung auf d. Schutz- elektroden Potential der Meßelektrode	0 Volt	8 Volt	9 Volt	10 Volt	27 Volt	34 Volt	38 Volt
Von 0—16,6 Volt	159	162	164,5	165	166	166,5	169
Von 16,6—33,2 Volt	155	—	160	161,5	161,5	163	—

Man muß ein Hilfspotential ungefähr von 25 Volt an die Schutzelektroden legen, um den Spannungsunterschied im zweiten Falle zu korrigieren und denselben Absolutwert der Ionisation zu erhalten $\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 = 162 \right)$ wie im ersten Falle, wo das Hilfspotential an den Schutzelektroden 8 Volt gleich war.

Schlußfolgerungen. 1. Die Ladung der Meßelektrode während der Messung gibt einen Spannungsunterschied zwischen den Meß- und Schutzelektroden und ruft die Feldverzerrung und Verminderung der zu messenden Ionisation hervor.

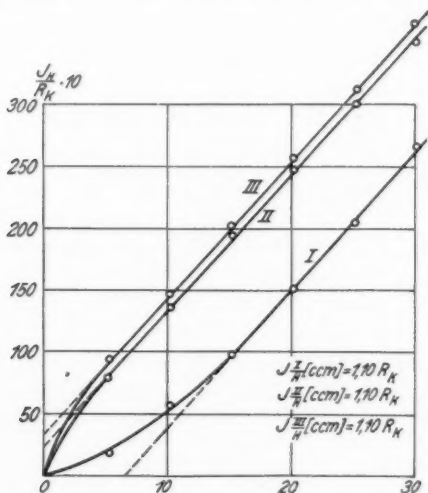
2. Die Feldverzerrung kann man mit dem Hilfspotential an den Schutzelektroden kompensieren. Dieses Hilfspotential muß dem mittleren Werte zwischen dem Anfangs- und dem Endpotential der Meßelektrode gleich sein. Es wird dann in der ersten Hälfte der Ablesungszeit die Feldverzerrung in der

Richtung der Ionisationsvergrößerung wirken und in der zweiten Hälfte in entgegengesetzter Richtung.

3. Die Potentialveränderung der Meßelektroden verursacht einen Meßfehler von etwa 1,5—2 Proz., welcher bei genauen Messungen in Betracht gezogen werden muß.

3. Die Feldverzerrung in der Kammer in Abhängigkeit vom Potential der Stirnfläche und von dem Abstand der Stirnfläche von der Meßelektrode

Zur Untersuchung dieser Frage wurden in die Kammer 2 Hilfsstirnflächen — die vordere und die hintere — ein-



Einfluß des Stirnflächenpotentials auf den Verlauf der Ionisationskurve
Länge der Schutzelektroden = 3,5 cm. Kammer-spannung = 640 Volt

- I. Spannung auf den Stirnflächen = 0 Volt
- II. Aluminiumbelag auf den Stirnflächen ist entfernt
- III. Vollspannung auf den Stirnflächen (640 Volt)

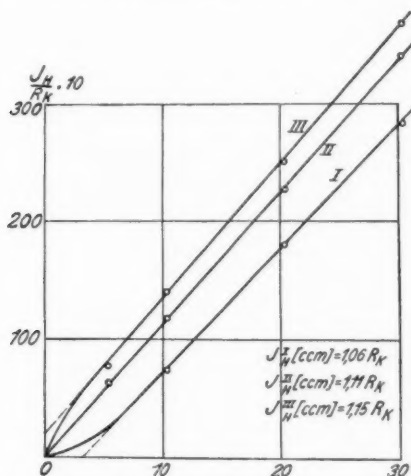
Fig. 6

geführt. Beide Hilfsstirnflächen (6 in Fig. 3) wurden aus Holz gefertigt und an der Innenseite, welche der Meßelektrode gegenübergestellt ist, mit Aluminiumblech bekleidet.

Das Aluminiumblech wurde von der Außenwand der Kammer und von der Schutzelektrode durch eine Luftschicht isoliert und mit dem Pole einer Hilfsbatterie verbunden.

Die Hilfsstirnflächen konnten längs der Schutzelektrode verschoben werden.

In den vorderen und hinteren Hilfsstirnflächen wurde ein Ein- bzw. ein Austrittsfenster von 20—30 mm im Durchmesser für den R-Strahlenbündel durchgebohrt.



Einfluß des Stirnflächenpotentials auf den Verlauf der Ionisationskurve
Länge der Schutzelektroden = 5 cm

Spannung auf den Stirnflächen:

I = 0 Volt, II = 400 Volt, III = 640 Volt

Fig. 7

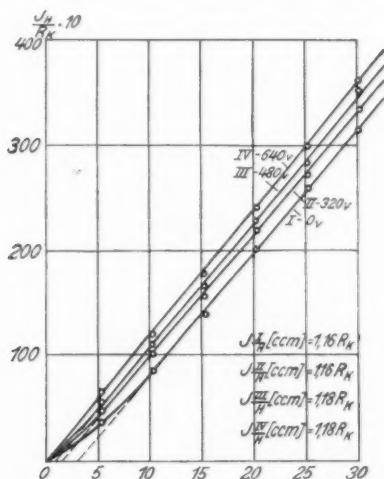
Der Durchmesser der Meß- und Schutzelektroden war in allen Versuchsreihen 14 mm gleich.

Erste Versuchsreihe. Ionisation $\left(\frac{I_K}{R_H}\right) \cdot 10$ in der Kammer ist als Funktion der Meßelektrodenlänge (l) gemessen:

$$\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 = f(l).$$

Die Länge der Meßelektrode variiert von 5—30 cm (Figg. 6, 7, 8, 9).

Es ist leicht, aus den Kurven in den vorliegenden Figuren zu schließen, daß das Potential auf der Stirnfläche den Wert der Ionisation in der Kammer stark beeinflußt. Die Wirkung des Stirnflächenpotentials ist minimal bei Potentialen auf der Stirnfläche von 400—480 Volt. Bei diesem Potential sind die Kurven: $\frac{I_H}{R_K} = f(l)$, die Geraden, welche aus dem Koordinatenanfang ablaufen. (Bei der Veränderung des Abstandes



Einfluß des Stirnflächenpotentials auf den Verlauf der Ionisationskurve
Länge der Schutz Elektroden = 7,8 cm

Spannung auf den Stirnflächen:

I = 0 Volt, II = 320 Volt, III = 400 Volt, IV = 640 Volt

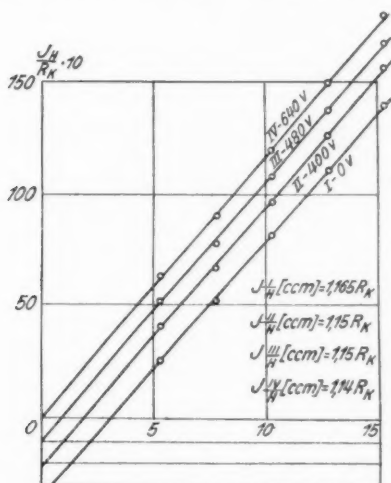
Fig. 8

der Stirnfläche von der Meßelektrode in den Grenzen von 5 bis 15 cm.)

Für die Potentialwerte höher als 400 Volt ist der Ionisationswert vergrößert, die Ionisationskurve gekrümmt und in seinem geradlinigen Teile nach oben verschoben. Für Potentialwerte unter 400—480 Volt ist der Ionisationswert vermindert und die Kurve nach unten verschoben.

Die Verschiebung der Ionisationskurven ist umgekehrt proportional dem Abstände von der Stirnfläche zur Meßelektrode.

Um den absoluten Wert der Luftionisation in 1 cm^3 Luft zu erhalten, muß man den Wert der Gesamtionisation in der Kammer (I_H/R_K) durch die „effektive“ Länge der Meßelektrode (l) dividieren. Aber auch dann muß man die Verschiedenheit des Neigungswinkels des geradlinigen Teiles der Kurven



Einfluß des Stirnflächenpotentials auf den Verlauf der Ionisationskurve
Länge der Schutzelektroden = 14 cm

Spannung auf den Stirnflächen:

I¹⁾ = 0 Volt, II¹⁾ = 400 Volt, III¹⁾ = 480 Volt, IV¹⁾ = 640 Volt

Fig. 9

in Betracht ziehen, weil infolge der verschiedenen Neigungswinkel die auch nach dieser Methode berechneten m -Werte von dem Potential der Stirnfläche abhängig sind.

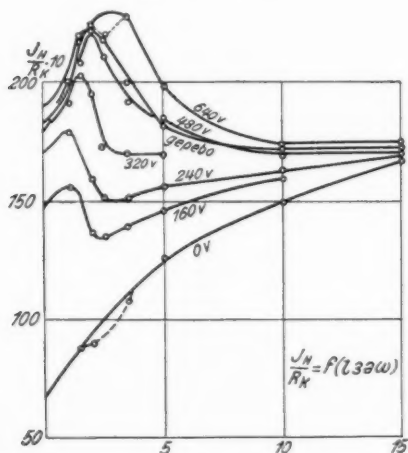
Zweite Versuchsreihe. Bei den Versuchen V und VI wurde die Ionisation in Abhängigkeit vom Potential der Stirnfläche

1) Die Kurven I, II und III sind längs der Ordinatenachse nach unten verschoben.

und vom Abstand der Stirnfläche von der Meßelektrode bei konstanter Länge der Meßelektrode $= l = 15,3$ cm gemessen. Die Durchmesser der Meß- und der Schutzelektroden waren 14 mm gleich (Figg. 10, 11, 12).

Aus den Figg. 8, 9 und 10 folgt, daß die Ionisation (I_H/R_K) in der Kammer die Funktion von der Schutzelektrodenlänge (l_s) und des Stirnflächenpotentials (V_{st}) ist.

$$\frac{I_H}{R_K} = f(l_s, V_{st}).$$



Die Abhängigkeit des Ionisationswertes in der Kammer vom Abstand und vom Potential der Stirnflächen

Auf der Abszisse sind die Werte der Schutzelektrodenlänge aufgetragen

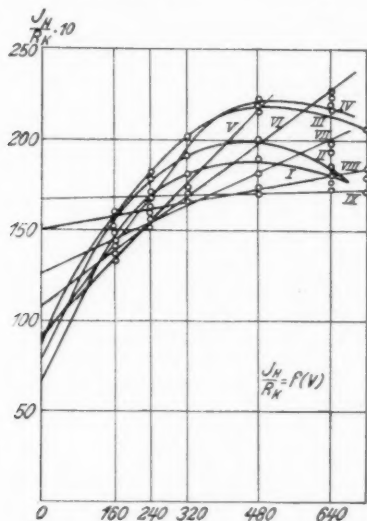
Fig. 10

Bei geerdeten Stirnflächen vermindert sich der Wert von (I_H/R_K) fortwährend bei der Verminderung der Schutzelektrodenlänge.

Bei der Vollspannung auf der Stirnfläche vergrößert sich der Wert (I_H/R_K) bei Verminderung der Schutzelektrodenlänge bis zum Maximum, und darauf vermindert sich der Wert (I_H/R_K) und kehrt zur ursprünglichen Größe zurück.

Beim Umtauschen der Blechstirnfläche mit der Netzstirnfläche wurde keine Veränderung der Kurvenform hervorgerufen (Fig. 12).

Kompensation der Kraftfeldverzerrung. Die Verzerrung des Kraftfeldes in der Kammer, welche infolge des Potential-



Die Abhängigkeit des Ionisationswertes in der Kammer vom Abstand und vom Potential der Stirnflächen.

Auf der Abszisse sind die Werte vom Stirnflächenpotential aufgetragen. Die Kurven I bis IX sind die Ionisationskurven bei verschiedenen Abständen der Stirnflächen von den Meßelektroden (0,3, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,5, 5,0, 10,0, 15,0 cm

Fig. 11

unterschieds zwischen der Stirnfläche und der Meßelektrode hervorgerufen wird, kann durch ein Hilfspotential an den Schutzelektroden kompensiert sein.

Versuchsbedingungen. Der Durchmesser der Meß- und der Schutzelektroden ist 14 mm.

Die Meßelektrodenlänge 20,3 cm.

Die Schutzelektrodenlänge 8 und 17 cm.

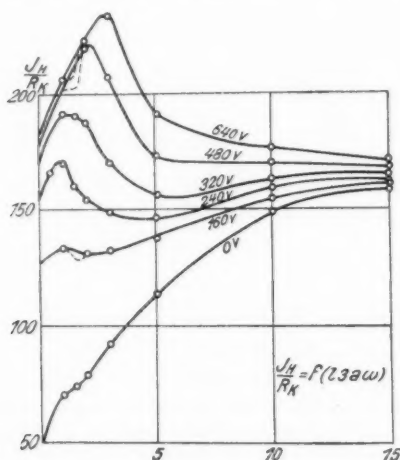
Die Spannung auf dem Kammerzylinder bis 640 Volt.

Tabelle 3

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Die Korrektur der Feldverzerrung durch Hilfsspannung auf den Schutz-
elektroden bei Influenz der Stirnflächen.

Hilfsspannung auf d. Schutz- elektroden Spannung auf den Stirnflächen	0 V.	9 V.	19 V.	29 V.	38,5 V.	40 V.	49,5 V.
0 Volt	212	217	219	217,5	218	222	224
Stirnfläche aus Holz (ohne Alum.-Belag)	223	225	227	229	232	—	—



Die Abhängigkeit des Ionisationswertes in der Kammer vom Abstand
und vom Potential der Stirnflächen

Die Stirnflächen aus Aluminiumblech sind durch die Netzflächen
umgetauscht

Fig. 12

Es sind also ungefähr 50 Volt Hilfsspannung an den Schutz-
elektroden nötig, um die Kraftfeldverzerrung durch die Erdung
der Stirnfläche bei gegebenen Versuchsbedingungen zu be-
seitigen.

Schlußfolgerungen. 1. Die vorderen und die hinteren Stirnflächen beeinflussen den Kraftlinienverlauf im Innern der Kammer und können eine starke Verzerrung des Kraftfeldes und eine Veränderung des Ionisationswertes hervorrufen (Fig. 13).

Die Beeinflussung ist in ihrer Größe und Richtung vom Potential und vom Abstand der Stirnflächen abhängig.

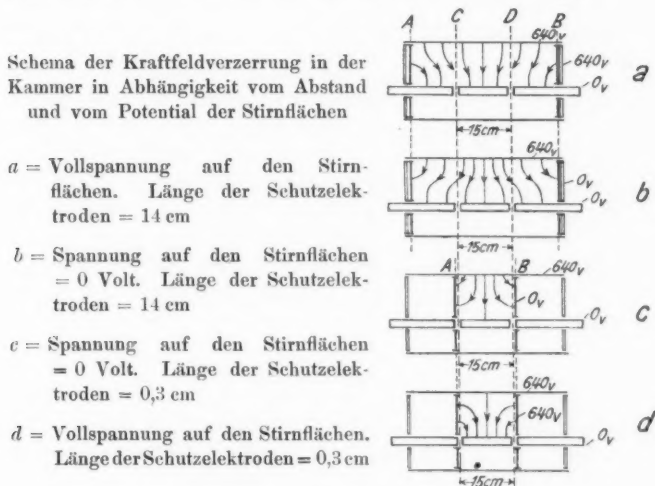


Fig. 13

Als ideales Potential der Stirnfläche muß man ein solches Potential auswählen, welches keinen Einfluß auf den Kraftlinienverlauf, unabhängig vom Abstand der Stirnfläche von der Meßelektrode, bewirkt.

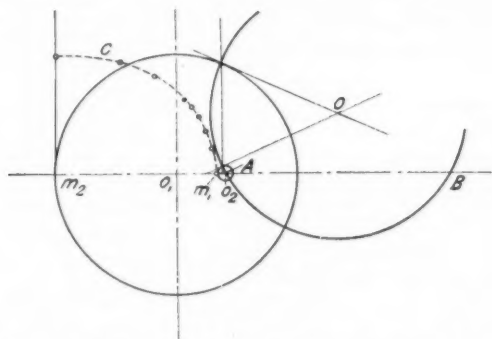
2. Mittels der Berechnungsformel

$$V_x = V \frac{\ln \frac{b_x \cdot a_1}{a_x \cdot b_1}}{\ln \frac{b_2 \cdot a_1}{a_2 \cdot b_1}}$$

kann man den Potentialabfall in der Kammer berechnen. V_x ist das Potential des Punktes (x) innerhalb der Kammer zwischen der äußeren Wand und der Meßelektrode, V ist das

Potential der äußeren Kammerwand, b_x und a_x die Abstände des Punktes (x) von den sogenannten konjugierten Achsen A und B des Zylinderkondensators, a_1, b_1, a_2, b_2 die Abstände der nächsten entgegengestellten Punkte m_1 und m_2 der äußeren Wand und der Meßelektrode von den konjugierten Achsen A und B .

Bei Berechnung der Formel gehen wir von der Vorstellung aus, daß die ganze Ladung des Zylinderkondensators Q längs der sogenannten konjugierten Achsen A und B [vgl. K. Krug¹⁾]



Graphische Berechnung des Potentialabfalls in der Kammer
 o_1 = Zentrum der Kammer. o_2 = Zentrum der Meßelektrode.
 C = Kurve des Potentialabfalls

Fig. 14

konzentriert ist. Die graphische Darstellung ist auf der Fig. 14 dargestellt.

Potential im Punkte x ist dann:

$$(1) \quad V_x = \frac{2Q}{\varepsilon \cdot l} \ln \frac{b_x}{a_x} + \text{const},$$

Potential im Punkte m_1 und m_2 sind:

$$(2) \quad V_1 = \frac{2Q}{\varepsilon \cdot l} \ln \frac{b_1}{a_1} + \text{const} = 0,$$

$$(3) \quad V_2 = \frac{2Q}{\varepsilon \cdot l} \ln \frac{b_2}{a_2} + \text{const} = V.$$

1) Karl Krug, Die Grundlagen der Elektrotechnik S. 91. 1926. Moskau. 2. Auflage.

Aus (2) und (3) bekommen wir:

$$(4) \quad \frac{2Q}{s \cdot l} = \frac{V}{\ln \frac{b_2 \cdot a_1}{a_2 \cdot b_1}}.$$

Aus (4) und (1) haben wir:

$$(5) \quad V_x = V \frac{\ln \frac{b_x \cdot a_1}{a_x \cdot b_1}}{\ln \frac{b_2 \cdot a_1}{a_2 \cdot b_1}}.$$

3. Im Punkte „ O_1 “ (der Durchgangspunkt des Strahlenbündels) ist aus der Kurve in Fig. 14 für die Kammer ein Potential von 400 Volt berechnet.

Den Ionisationskurven in den Figg. 7, 8, 9 gemäß ist 400—480 Volt das Potential der Stirnfläche, bei welchem keine Verschiebung der Ionisationskurve $I = f(l_M)$ gegen den Anfang der Koordinatenachsen stattfindet.

Auch aus den Ionisationskurven $I = f(l_s)$ in den Figg. 10 und 12 ergibt sich der von (l_s) unabhängige Gang der Kurve (in Grenzen von 5—15 cm Schutzelektrodenlänge) beim Potential der Stirnfläche von 400—480 Volt.

Die theoretischen Darlegungen und die experimentellen Angaben stimmen also gut überein, und man kann sagen, daß für ein normales Potential der Stirnfläche der Kammer ein solches Potential genommen werden muß, welches dem Potential im Innern der Kammer im Punkte der Durchquerung des R-Strahlenbündels gleich ist.

4. Bei den Potentialen, welche höher oder geringer als das normale Potential sind, krümmen sich die Kraftlinienbahnen im Raume zwischen der Meßelektrode und der Stirnfläche und schleppen die Ionen entweder aus diesem Raume in die Mitte der Kammer zur Meßelektrode (Zusatzionisation im Meßraume) oder in der entgegengesetzten Richtung (Verminderung des gemessenen Ionisationswertes). Die „effektive“ Länge der Meßelektrode ist dann größer oder kleiner als die natürliche Länge.

Auch der Neigungswinkel des geradlinigen Teiles ist bei verschiedenen Stirnflächenpotentialen verschieden.

Der Verlauf der Ionisationskurve bei Potentialen, höher als das Normalpotential, kann durch das gegenseitige Verdecken zweier entgegengesetzter Effekte erklärt werden: Das

Zunehmen der Kraftfeldverzerrung und das Abnehmen der ionisierten Luftschicht in dem Schutzraume der Kammer bei der Verminderung des Abstandes der Meßelektrode von der Stirnfläche.

Bei Zwischenpotentialen der Stirnflächen, welche zwischen 0 und dem Vollpotential liegen, wird die Form der Ionisationskurve durch die Gestaltung und die geometrischen Abmessungen der Innenteile der Kammer bestimmt.

5. Das Vertauschen der kontinuierlichen Aluminiumstirnfläche mit der Netzstirnfläche ruft bei allen Schutzelektrodenlängen keine Änderung der Kurvenform hervor (Fig. 12).

Auf Grund dieser Erscheinungen kann man vermuten, daß keine hemmende Wirkung der Stirnfläche auf die volle Ausnutzung der sekundären Elektronen stattfindet.

Dieser Effekt wird im nächstfolgenden Teile (Teil II) eingehend experimentell untersucht und diskutiert.

§ 4. Sättigungsstrom in Abhängigkeit von der Verzerrung des Kraftfeldes im Innern der Ionisationskammer (Fig. 15)

Man kann sehen, daß der Sättigungsstrom bei Normalbedingungen (der Durchmesser der Meß- und Schutzelektroden ist 14 mm gleich, die Schutzelektrodenlänge 8 und 20 cm, das Potential der Stirnflächen 400—480 Volt, keine Kraftfeldverzerrung) schon bei 160—240 Volt stattfindet (Kurve I).

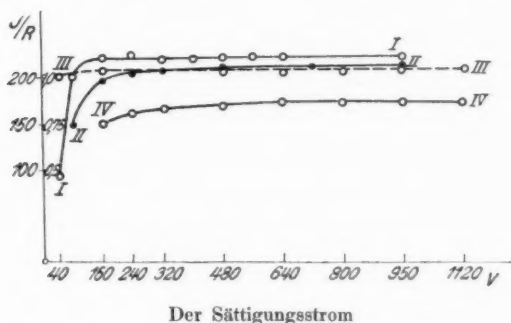
Beim Vorhandensein der Kraftfeldverzerrung infolge des Unterschiedes in dem Elektrodendurchmesser tritt der Sättigungsstrom erst bei 480 Volt ein (Kurve II).

Die Potentialänderung auf der Stirnfläche wirkt auf den Sättigungsstrom in demselben Sinne. Bei Vollspannung auf der Stirnfläche wird die Sättigung bei 160—240 Volt erreicht. Bei der Erdung der Stirnfläche nur bei 640—800 Volt Zylinder-spannung.

Man kann annehmen, daß der Sättigungsstrom nicht von der gesamten *Potentialdifferenz* zwischen der Wand und der Meßelektrode und nicht vom *mittleren* Potentialabfall pro Zentimeter abhängt, sondern vom Potentialabfall auf der Strecke, wo die primäre Ionisation stattfindet, also auf der Strecke, welche der Breite des Röntgenbündels entspricht.

Mit anderen Worten, ist der Sättigungsstrom von dem Integral $\int_{r_1}^{r_2} - \left(\frac{dv}{dr} \right) dr$ abhängig, wo r_1 und r_2 die Punkte an den Rändern des Querschnitts des Strahlenbündels sind.

Tatsächlich haben wir bei dünner Meßelektrode dieselbe gesamte Potentialdifferenz, denselben Potentialabfall pro Zentimeter, wie bei Normalelektroden, die Sättigungsspannung ist aber in beiden Fällen ganz verschieden (160 und 400 Volt).



- I. Normalbedingungen. Keine Feldverzerrung
 II. Durchmesser der Meßelektrode = 2 mm, der der Schutzelektroden = 14 mm
 III. Spannung auf den Stirnflächen = 640 Volt. Elektrodendurchmesser = 14 mm
 IV. Die Spannung auf den Stirnflächen = 0 Volt. Elektrodendurchmesser = 14 mm. In III und IV ist die Länge der Schutzelektroden 0,3 cm gleich.

Fig. 15

Auch bei verschiedenen Stirnflächenpotentialen haben wir eine andere Sättigungsspannung in der Kammer (160 und 640 Volt in Kurve III und IV). Die Ursache dieser Erscheinung ist vermutlich in beiden Fällen die Verzerrung des Kraftlinienverlaufes und die Veränderung des Wertes von $\int_{r_1}^{r_2} - \left(\frac{dv}{dr} \right) dr$, obgleich die gesamte Potentialdifferenz und der Potentialabfall pro Zentimeter in beiden Fällen ganz gleich sind.

II. Teil: Die abschirmende und die photoelektrische Wirkung der Wände der Ionisationskammer

(Wandwirkungsausfall und Wandwirkungsbeitrag nach Holthusen)

Inhalt: § 1. Theorie von Becker und Holthusen. — § 2. Der Einfluß des Abstandes der Meßelektrode von der Stirnfläche auf die volle Ausnutzung der in der Luft gebildeten Elektronen (Wandwirkungsausfall). — § 3. Die Zusatzionisation in der Kammer infolge des photoelektrischen Effektes des Ein- und Austrittsfensters (Wandwirkungsbeitrag). — § 4. Der Einfluß des Kammerdurchmessers und des Elektrodenmaterials auf die Messung der Ionisation in der Kammer.

§ 1. Theorie von Becker und Holthusen

In der oben zitierten Arbeit haben A. Becker und H. Holthusen die Wandwirkungen theoretisch und experimentell untersucht und haben den Grundsatz für die Kammerkonstruktion festgestellt: die Ionisationskammer muß beim atmosphärischen Druck so groß dimensioniert werden, daß alle vom Strahlenbündel im Innern des Meßraumes der Kammer ausgehenden schnellen Elektronen sich innerhalb des freien Luftraumes totlaufen, ohne die Wände der Kammer zu erreichen, und daß die Wandelektronen, welche infolge des photoelektrischen Effektes des Fenstermaterials vorhanden sind, sich an der zu messenden Ionisation nicht beteiligen.

Bei ihren theoretischen Darlegungen haben Becker und Holthusen als Ausgangspunkte die Lenardschen¹⁾ Zahlen über die Bahnlänge der Kathodenstrahlen genommen. Es muß also nach Gaertner²⁾, um die Holthusenschen Darlegungen zu befriedigen, für die Wellenlänge $0,08 \text{ \AA E}$ eine Riesenkammer von 100 cm Länge und entsprechender Breite gebraucht werden.

Aber Gaertner, Kriegesmann u. a. haben schon gezeigt, daß solche Riesenkammer in praktischer Anwendung nicht notwendig ist, weil die wirkliche Reichweite der schnellsten Photoelektronen infolge des Comptoneffektes ganz anders ist, als das aus Holthusens Berechnungen folgt.

Nach den Vorschlägen von Berg, Schwertfeger und Thaler³⁾ wie auch Behnken⁴⁾ wird die volle Elektronen-

1) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Abh. Heidelberger Akad. Wiss. Nr. 5 1918.

2) O. Gaertner, Strahlentherapie 22. S. 397. 1926.

3) O. Berg, W. Schwertfeger u. R. Thaler, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 3. S. 162. 1924.

4) H. Behnken, Ztschr. f. techn. Physik 5. S. 3. 1924.

ausnutzung bei kleineren Dimensionen dadurch erreicht, daß die Ionisationskammer mit Druckluft gefüllt wird. Solche Kammern hatte die Firma Siemens & Halske unter dem Namen „Druckluftkammer“ zum Verkauf angeboten.

Im nächsten Kapitel werden diese Erscheinungen experimentell untersucht.

§ 2. Die abschirmende Wirkung der Stirnflächen (Wandwirkungsausfall nach Holthusen)

Es wurde die Ionisation in der Kammer bei verschiedenen effektiven Wellenlängen (von 0,16—0,80 ÅE) ausgemessen. Die Messungen wurden bei verschiedenen Abständen der Meßelektrode von der Stirnfläche ausgeführt.

Versuchsbedingungen. Der Durchmesser der Meß- und der Schutzelektroden war 14 mm. Die Spannung an dem Zylinder 640 Volt. Die Stirnflächen wurden aus Holz gefertigt und mit Aluminiumblech von der Innenseite bekleidet. In der Mitte der Stirnflächen wurden Fenster für das Röntgenstrahlenbündel, 30 mm im Durchmesser, durchgebohrt.

Der Durchmesser der Eintrittsblende = 6,07 mm.

1. *Versuchsreihe.* Die Spannung auf den Stirnflächen = 480 Volt.

Tabelle 4

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Wellenlängenabhängigkeit der Experimentalkammer bei verschiedenen Abständen der Meßelektrode von den Stirnflächen.

Strahlung	HWS ¹⁾	λ_{eff}	Der Abstand zwischen Meßelektrode und Stirnflächen				
			15 cm	3,5cm	1,5cm	1,0cm	0,3cm
40 kV ohne Filter	0,35 Al	0,80 ÅE	171	—	214	187	188
90 kV, Filter 0,05 mm Cu	0,05 Cu	0,48 ÅE	171	194,5	217	192	188,2
160 kV, Filter 1,3 „ Cu	0,89 Cu	0,16 ÅE	171	194	214	—	187

Beim Übergang von $\lambda_{\text{eff}} = 0,16$ ÅE zum $\lambda_{\text{eff}} = 0,80$ ÅE bleibt also der Wert von $\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$ unverändert bei willkürlichen Abständen der Meßelektrode von der Stirnfläche. (In den Grenzen der Meßfehler.)

1) HWS = Halbwertschicht.

2. Versuchsreihe.

Tabelle 5

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Wellenlängenabhängigkeit der experimentellen Kammer bei verschiedenen Spannungen auf den Stirnflächen und bei Abständen der Meßelektrode von den Stirnflächen = 0,3 cm

Strahlung	HWS	λ_{eff}	Die Spannung an den Stirnflächen					
			0 V.	160V.	240V.	320V.	480V.	640V.
40 kV, ohne Filter	0,35 Al	0,80 ÅE	67,5	153	171	181	188	186
90 kV, Filter 0,05 mm Cu	0,05 Cu	0,48 ÅE	68,5	148,5	167	178	188	184,5
160 kV, Filter 1,3 „ Cu	0,89 Cu	0,16 ÅE	68,5	148	161	174	187	187

Beim Übergang von 0,16 zu 0,80 ÅE und beim geringen Abstände (0,3 cm) der Meßelektrode von der Stirnfläche bleibt der Wert von $\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$ konstant für alle Spannungen auf den Stirnflächen.

3. Versuchsreihe.

Tabelle 6

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Wellenlängenabhängigkeit der experimentellen Kammer bei verschiedenen Spannungen auf den Stirnflächen und beim Abstände der Meßelektrode von der Stirnfläche = 1,8 cm

Strahlung	HWS	λ_{eff}	Die Spannung an den Stirnflächen		
			0 Volt	320 Volt	640 Volt
40 kV, ohne Filter	0,35 Al	0,80 ÅE	86	208	214
90 kV, Filter 0,05 mm Cu	0,05 Cu	0,48 ÅE	88	202	217
160 kV, Filter 1,3 „ Cu	0,89 Cu	0,16 ÅE	84,2	200	214

Die Versuchsergebnisse sind dieselben wie oben.

4. Versuchsreihe.

Tabelle 7

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Wellenlängenabhängigkeit der experimentellen Kammer bei verschiedenen Spannungen auf den Stirnflächen und bei Abständen der Meßelektrode von den Stirnflächen = 0,3 cm, aber die Ein- und Austrittsfenster in den Stirnflächen sind mit Filtrierpapier gedeckt.

Strahlung	HWS	λ_{eff}	Die Spannung an der Stirnfläche 0 Volt		Die Spannung an der Stirnfläche 48 Volt	
			Fenster offen	Fenster geschl.	Fenster offen	Fenster geschl.
40 kV, ohne Filter	0,35 Al	0,80 ÅE	60	56,2	157	158
90 kV, Filter 0,05 mm Cu	0,05 Cu	0,48 ÅE	62	58,5	161	164
160 kV, Filter 1,3 „ Cu	0,89 Cu	0,16 ÅE	59,5	58	156	167

Kein Unterschied in Versuchsergebnissen.

5. Versuchsreihe. Versuchsbedingungen dieselben wie oben, aber die Fenster in den Stirnflächen sind verdeckt.

a) mit Aluminiumfolie,

b) mit 5 Schichten Filtrierpapier (nur das vordere Fenster).

Tabelle 8

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Strahlung	HWS	λ_{eff}	Die Spannung an der Stirnfläche 480 Volt		Die Spannung an der Stirnfläche 0 Volt	
			Alumin.	Filtrierpapier	Alumin.	Filtrierpapier
40 kV, ohne Filter	0,35 Al	0,80 ÅE	52	62,5	156	160
90 kV, Filter 0,05 mm Cu	0,05 Cu	0,48 ÅE	55,5	63,5	168	168,2
160 kV, Filter 1,3 „ Cu	0,89 Cu	0,16 ÅE	53,5	61,5	169	167

Aus der Tab. 7 und 8 folgt, daß das Vorhandensein der Öffnung in der Stirnfläche keine merkbare Änderung der Ergebnisse hervorruft und daß der Wert $\left(\frac{I_H}{R_K} \right)$ in dem untersuchten Wellenlängenbereich konstant bleibt.

§ 3. Zusatzionisation in der Kammer
durch den photoelektrischen Effekt des Eintrittsfensters

(Wandwirkungsbeitrag nach Holthusen)

Versuchsbedingungen. Der Durchmesser der Meß- und Schutzelektroden = 14 mm.

Die Länge der Meßelektrode = 15 cm. Die Länge der Schutzelektroden = 0,3 cm. Der Durchmesser der Eintrittsblende = 6,07 mm. Die Spannung an dem Zylinder der Kammer = 640 Volt, die Spannung an den Stirnflächen abwechselnd = 0 und 480 Volt.

Die Stirnfläche aus Holz mit dem Innenbelag aus Aluminiumblech.

Die Fenster für das Röntgenstrahlenbündel in den Stirnflächen sind 30 mm im Durchmesser und sind nacheinander folgend mit verschiedenen Folien verdeckt.

Tabelle 9

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Der photoelektrische Effekt der Stirnflächen

Strahlung	40 kV		90 kV		160 kV	
	ohne Filter		0,05 mm Cu		1,3 mm Cu	
Spannung auf den Stirnflächen	0 Volt	480 Volt	0 Volt	480 Volt	0 Volt	480 Volt
1. Die Ein- und Austrittsfenster in den Stirnflächen sind offen . .	60	157	62	161	59,5	156
2. Die Ein- u. Austrittsfenster in den Stirnflächen sind mit Filtrierpapier gedeckt . .	56,2	158	58,5	164	58	167
3. Das Eintrittsfenster ist mit 5 Blättchen v. Filtrierpapier gedeckt . .	62,5	160	63,5	168	61,5	167
4. Die Ein- u. Austrittsfenster in den Stirnflächen sind mit Aluminiumfolie gedeckt .	52	156	55,5	168	53,5	169
5. Das Eintrittsfenster ist mit Cuprumfolie 0,05 gedeckt	--	--	59	274	74,6	426
6. Das Austrittsfenster ist mit Cuprumfolie 0,05 gedeckt	--	--	74	261	71	288

Es konnte also, bei Erdung der Stirnflächen, kein photoelektrischer Effekt entdeckt werden.

Bei dem Normalpotential der Stirnflächen (480 Volt) kann der photoelektrische Effekt der Stirnflächen leicht entdeckt werden. Dieser Effekt vergrößert den Wert der Ionisation in der Kammer $\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10\right)$ bei der Cuprumfolie von 161—274, für 90 kV 0,05 Cu, und von 156—426, für 160 kV 1,3 Cu.

Der photoelektrische Effekt der vorderen Stirnfläche ist größer als der der hinteren.

§ 4. Der Einfluß des Durchmessers der Ionisationskammer und des Elektrodenmaterials

I. Der Einfluß der Verminderung des Durchmessers

1. *Versuchsreihe.* In die Kammer wird ein Zusatzzylinder aus Filtrierpapier von 25 cm Länge und 12 cm im Durchmesser eingeführt.

Die Meßelektrodenlänge = 15 cm. Die Schutzelektrodenlänge 14,5 cm. Die Spannung auf der Seitenwand der Kammer = 640 Volt. Die Spannung auf den Stirnflächen = 480 Volt.

Tabelle 10

Der Einfluß der Durchmesserverminderung

Strahlung	λ_{eff}	$\frac{I_H}{R_K} \cdot 10$	
40 kV, ohne Filter	0,80 ÅE	130	Die Außenwand aus Filtrierpapier.
90 kV, Filter 0,05 mm Cu	0,48 ÅE	135,5	
160 kV, Filter 1,3 „ Cu	0,16 ÅE	139	Der Durchmesser des Papierzylinders 12 cm

2. *Versuchsreihe.* In die Kammer wird ein Zusatzzylinder aus Aluminium von 20,6 cm Länge und 10 cm im Durchmesser eingeführt.

Die Meßelektrodenlänge 10 cm. Der Abstand der Zylinderwand von dem Strahlenbündel ist 2 cm.

Tabelle 11

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Der Einfluß der Durchmesserverminderung

Strahlung	λ_{eff}	Ohne Zusatz- zylinder. Die Stirn- flächen geerdet	Mit Zusatzzylinder 10 cm. Die Stirn- flächen geerdet	Mit Zusatzzylinder 10 cm. Die Spannung an den Stirnflächen 400 Volt
40 kV, ohne Filter	0,80 ÅE	92	94	96
90 kV, Filter 0,05 mm Cu	0,48 ÅE	93	92	93
160 kV, Filter 1,3 „ Cu	0,16 ÅE	89	92	94

Es gibt also keinen merkbaren Unterschied in den Ionisationswerten für alle Wellenlängen bei einer Verminderung des Abstandes der Kammerwand vom Strahlenbündel.

II. Der Einfluß des Elektrodenmaterials

Die MeBelektrodenlänge = 15 cm. Der MeBelektroden-
durchmesser = 14 mm. Die Schutzelektrodenlänge = 14 cm.
Der Schutzelektroden Durchmesser = 14 mm.

Tabelle 12

$$\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10 \right)$$

Der Einfluß des Elektrodenmaterials

Strahlung	λ_{eff}	Die Elektroden aus Messing	Die Elektroden mit Aluminium- folie gedeckt
40 kV, ohne Filter	0,80 ÅE	137	137
90 kV, Filter 0,05 mm Cu	0,48 ÅE	144	143
160 kV, Filter 1,3 „ Cu	0,16 ÅE	147	145

Aus der Tabelle folgt, daß das Elektrodenmaterial unter den angegebenen Versuchsbedingungen bei verschiedener Wellenlänge keine Wirkung auf die Ionisationsmessungen ausübt.

**III. Teil: Der Einfluß des Durchmessers der Eintrittsblende,
der Antikathodendiaphragmierung und der gegenseitigen Lage
der Kammer und R-Röhre auf die Intensitätsmessung
der R-Strahlen**

Inhalt: § 1. Der Einfluß des Blendendurchmessers. — § 2. Der Einfluß der Diaphragmierung der Antikathode. — § 3. Der Einfluß der Lage der Kammer in bezug auf die Röntgenröhre.

In den vorigen Mitteilungen haben wir die Faktoren studiert, welche *innerhalb* der Ionisierungskammer vorhanden sind.

In der nächstliegenden Mitteilung werden wir experimentell die Faktoren untersuchen, welche *außerhalb* der Ionisationskammer liegen.

§ 1. Die Wirkung des Blendendurchmessers

Es wurden wechselweise 6 Bleiblenen verschiedenen Durchmessers an Stelle der Blende Nr. 3 gestellt (6 in Fig. 2).

Der Durchmesser der Blenden wurde ausgemessen:

a) für die Blende von 6,07 und 10,00 mm mit Hilfe der zylindrischen Endmaße, welche mit der Genauigkeit $\pm 0,01$ mm gefertigt wurden.

b) für die übrigen Blenden mittels eines Komparators von Fa. Leiss mit einer Meßgenauigkeit $\pm 0,05$ mm.

Die Blende 4,03 mm im Durchmesser gab aber einen etwas höheren Fehler infolge der Unvollkommenheit der Ausführung.

Beim Übergang von den kleineren zu den größeren Blenden wurde jedesmal der Sättigungsstrom bestimmt. Die Zahlen der Sättigungsspannung sind in der Tab. 13 angegeben.

Tabelle 13
Die Wirkung des Durchmessers der Eintrittsblende

Durchmesser d. Eintritts- blende in mm	4,05	6,07	10,00	15,05	20,00	24,95
Ionisationswert in Abso- luteinheiten $\left(\frac{I_H}{R_K} \cdot 10\right)$.	147	153	148	155	156	149
Sättigungsspannung . .	160	160	240	800	1120	höher als 1120*)

*) Es war im Laboratorium während des Versuches nur eine Gleichspannung von 1120 Volt vorhanden.

Aus der Tab. 13 folgt, daß die Veränderung des Blendendurchmessers von 4—25 mm keine merkbare Veränderung der Ionisation in der Kammer hervorruft.¹⁾ (In Meßfehlergrenzen ± 3 Proz.)

§ 2. Der Einfluß der Antikathodendiaphragmierung

Versuchsbedingungen. II. Röhrenlage (vgl. unten § 3) 160 kV, AEG.-Röntgenröhre mit massivem Wolframklotz. Die Fläche des Brennfleckes 8×5 mm.

Mittels einer verschiebbaren Bleispalte, welche an der Stelle der Blende Nr. 1 (4 in Fig. 2) befestigt wurde, wurde das X-Strahlenbündel in der Richtung der Experimentalkammer diaphragmiert.

Um den Grad der Diaphragmierung zu kontrollieren, wurden wechselweise mit den Ionisationsmessungen die Aufnahmen mit der Lochkameramethode ausgeführt. Die Lochkamera, welche den Durchmesser der Nähnadel hatte, wurde neben der Blende Nr. 3 (6 in Fig. 2) bei einem Fokusabstand von 214 cm befestigt. Die photographische Platte wurde 100 cm von der Lochkamera entfernt gestellt.

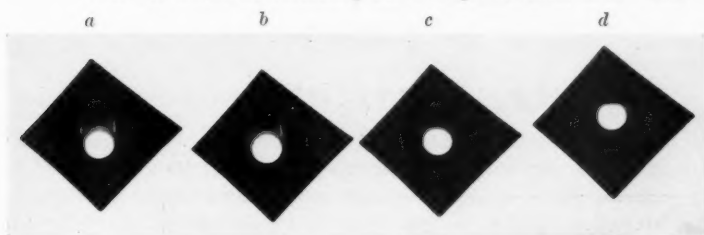
Tabelle 14

Die Wirkung der Diaphragmierung der Antikathode

Nr. des Versuches	Nr. der Abbildung	Diaphragmierungsgrad	$\left(\frac{I_H}{R_K}\right)$ in willkürlichen Einheiten
1	16a	Normale Blende	1,0
2	16b	Antikathodenstiel ist teils gedeckt	0,95
3	16c	Antikathodenstiel ist bis zur Fläche gedeckt	0,933
4	16d	Antikathodenstiel ist bis zum Brennfleck gedeckt	0,915

Die Antikathodenfläche muß also bis zum Brennfleck verdeckt werden, um den Wert der Ionisation in der Kammer um 8,5 Proz. zu vermindern. (Vgl. auch die oben zitierte Arbeit von O. Glasser, Strahlentherapie, 1927.)

1) Die vordere und die hintere Bleiblende muß möglichst weit von der Meßelektrode entfernt sein, um die Wirkung der Streustrahlung der Lochränder der Bleiblende zu beseitigen.



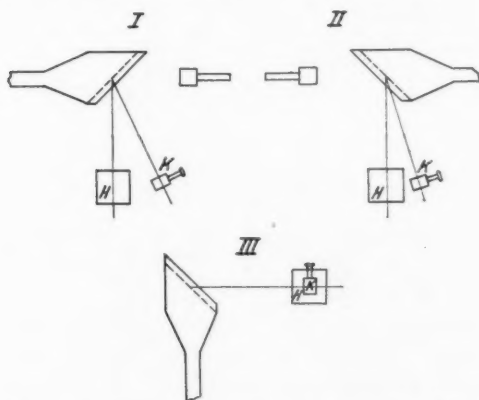
Die Lochkameraaufnahmen bei der Diaphragmierung der Antikathodenfläche. *a, b, c, d* = die verschiedenen Grade der Diaphragmierung

Fig. 16

§ 3. Der Einfluß der gegenseitigen Lage der R-Röhre und der Kammer auf die Intensitätsmessung

Die Untersuchung wurde für drei verschiedene Lagen der R-Röhre, welche auf der Fig. 17 dargestellt sind, ausgeführt.

Bei allen Messungen wurden alle möglichen Störungen des Kraftfeldes im Innern der Kammer ausgeschaltet.



Schema der gegenseitigen Lage der beiden Meßgeräte und der Röntgenröhre

H = Experimentalkammer

K = Eichstandgerät nach Küstner

I und *II* die horizontale Lage der Röhrenachse

III = die vertikale Lage der Röntgenachse

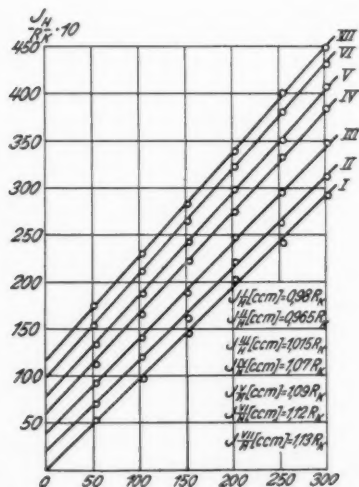
Fig. 17

Tabelle 15

$$\left(m = \frac{I_H}{R_K} [\text{ccm}]\right)$$

Die Wellenlängenabhängigkeit der Kammer bei verschiedenen
Röhrenlagen

Strahlung Röhren- lage	1	2	3	4	5	6	7
	40 kV ohne Filter HWS 0,35 Al	60 kV ohne Filter HWS 0,41 Al	90 kV 0,05Cu HWS 0,05Cu	100 kV 0,3 Cu HWS 0,25Cu	120 kV 0,5 Cu HWS 0,42Cu	160 kV 1,3 Cu HWS 0,89Cu	180 kV 2,0 Cu HWS 1,5 Cu
I	0,98	0,965	1,015	1,07	1,09	1,12	1,13
II	—	1,19	—	1,17	—	—	1,16
III	0,97	—	0,99	—	—	1,005	—



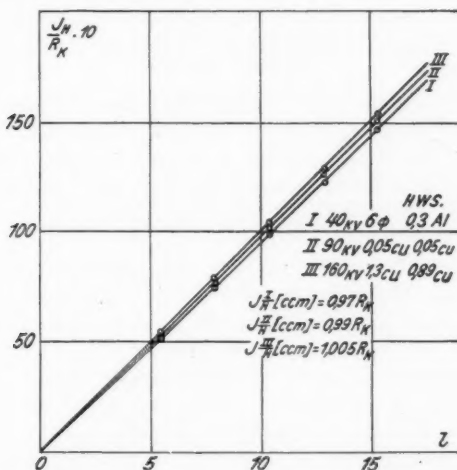
Die Ionisationskurven für verschiedene Strahlungen bei I. Röhrenlage.
(Für die Anschaulichkeit des Bildes sind alle Kurven um denselben
Wert längs der Ordinatenachse verschoben)

Fig. 18

Die Werte von $m = \frac{I_H}{R_K} [\text{cm}^3]$ in Tab. 15 wurden aus den Ionisierungskurven: $\left(\frac{I_H}{R_K}\right)$ als $f(l)$, (Figg. 18 u. 19) graphisch errechnet.

Für Röhrenlage II wurden zu diesem Zwecke die mittleren Kurven aus der Fig. 9 genommen.

Für die Röhrenlagen I und III sind die Ionisationskurven für verschiedene Wellenlängen auf Figg. 18 und 19 dargestellt.



Die Ionisationskurven in der Kammer bei III. Röhrenlage für drei Strahlungen: I = 0,80 ÅE, II = 0,48 ÅE, III = 0,16 ÅE

Fig. 19

Man sieht aus Figg. 18 und 19, daß alle Ionisationskurven Geraden sind, die aus dem Anfang der Koordinatenachsen auslaufen. Demzufolge sind (m)-Werte in Tab. 15 bei Ausschaltung der Feldverzerrung errechnet.

Man kann aus der Tab. 15 schließen, daß auch bei voller Ausschaltung der Feldverzerrung die gegenseitige Lage der Kammer und der Röhre die Intensitätsmessung der R-Strahlen beeinflusst.

Tatsächlich verändert sich bei der I. Röhrenlage der Wert von „ m “ beim Übergang von weichen zu harten Strahlen von

0,98 bis 1,13, unterscheidet sich also von Eins um -2 Proz. bis $+13$ Proz.

In der II. Röhrenlage verändert sich der Wert (m) nur wenig mit der Strahlenhärte, übertrifft aber „Eins“ um 16 bis 19 Proz.

In der III. Röhrenlage unterscheidet sich der Wert (m) von Eins nur auf 0,5 Proz. bis 3,5 Proz. und hängt ganz unbeträchtlich von der Strahlenhärte ab.

Ein solcher Unterschied in den Messungen bei verschiedenen Röhrenlagen kann nur durch den Unterschied in den Intensitäten zweier Röntgenbündel in der Richtung der beiden Kammern erklärt werden.

Um die Ursache dieser Erscheinung zu bestimmen, haben wir die Lochkameraaufnahmen in zwei Röhrenlagen (II und III) gemacht, wobei die Lochkamera jedesmal vor die Blende Nr. 3 der beiden Kammern in ganz gleicher Lage gesetzt wurde. Aber wir konnten keinen Unterschied in beiden Reihen von Aufnahmen bemerken.

Andererseits wissen wir aus den Versuchen mit Antikathodendiaphragmierung (vgl. oben), daß man die Antikathodenfläche bis zum Brennfleck decken muß, um die Intensitätsänderung von 8,5 Proz. zu erhalten.

Demzufolge sind die Stielstrahlung und der Diaphragmierungsgrad der Antikathode keine genügende Ursache für den Intensitätsunterschied in zwei Strahlenrichtungen.

Es sind weitere Untersuchungen nötig. [Vgl. die Arbeit von Bowers¹⁾ und Küstner²⁾ über die Azimutabhängigkeit der R -Strahlenintensität.]

Die Abhängigkeit des Wertes „ m “ von der Strahlenhärte konnte durch die Absorption der Strahlen in dem Antikathodenmaterial erklärt werden. Tatsächlich, in der I. und II. Röhrenlage durchdringen X-Strahlen, welche aus der Tiefe der Antikathode hervorkeimen, verschiedene Strecken der Antikathodenmasse in der Richtung der einen Ionisationskammer, als in der Richtung der anderen.

1) A. Bowers u. P. Diepenhorst, Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen **38**, S. 896. 1928.

2) H. Hase u. H. Küstner, Strahlentherapie **29**, H. 4. 1928.

In der III. Röhrenlage haben wir vollkommen symmetrische Lage der beiden Kammern in bezug auf die Röhrenachse. Der Wert von „*m*“ unterscheidet sich nur wenig von Eins, aber ein geringer Gang mit der Wellenlänge ist auch hier zu beobachten (von 0,97 bis zu 1,005 bei dem Übergange von 0,80 ÅE zu 0,16 ÅE).

Diese Wellenlängenabhängigkeit könnte durch die Absorption der weichen Strahlen in dem Eintrittsfenster des Küstnerschen Eichstandsgeräts erklärt werden.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß folgender Faktoren auf die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen nach der Ionisationsmethode untersucht:

- a) Der Einfluß der Differenz in dem Durchmesser und Potential zwischen Meß- und Schutzelektroden.
- b) Der Einfluß des Potentials der Stirnfläche und ihres Abstandes von der Meßelektrode.
- c) Der Einfluß des Durchmessers der Eintrittsblende, der Diaphragmierung der Antikathode und der Lage der Kammer in bezug auf die Röntgenröhrenachse.

Die „*r*“-Bestimmung wurde nach der Methode der Elektrizitätsmengenmessung ausgeführt.

Die allgemeine Meßgenauigkeit war $\pm 2,8$ Proz. (worin $\pm 1,7$ Proz. die Eichgenauigkeit des Meßkondensators ist).

Als Prüfmethode für den Nachweis der Feldverzerrung diente nach Behnken die Messung der Ionisation als Funktion der Meßelektrodenlänge: $I = f(l)$.

Um die Intensitätsschwankungen in der Apparatur auszuschalten und gleichzeitig um den Wert der „*r*“-Einheit, der bei uns, in dem Staatlichen Röntgeninstitut in Moskau, und bei Küstner in Göttingen absolut erhalten wurde, zu vergleichen, wurden alle Messungen an zwei Meßgeräten mit gleichzeitiger Zeitablesung ausgeführt:

- a) an der Experimentalkammer, welche volle Ausschaltung der Kraftfeldverzerrung in der Kammer sichern kann;
- b) an dem kleinen Eichstandgerät nach Küstner von Fa. Spindler und Hoyer, welches in Göttingen von Küstner geeicht worden war.

Es wurden folgende Grundsätze festgestellt:

1. *Die Feldverzerrung in der Kammer ist durch das Potential der Stirnfläche und durch ihren Abstand von der Meßelektrode, sowie durch die Durchmesser- und Spannungsdifferenz der Elektroden bedingt. Die Feldverzerrung beeinflußt in starkem Maße die Ionisationsmessung und die „r“-Einheitsbestimmung. Diese Wirkung kann man durch das Hilfspotential an den Schutzelektroden kompensieren.*

2. Man kann annehmen, daß *der Sättigungsstrom in der Kammer nicht durch den mittleren Potentialabfall in der*

Kammer, sondern durch den $\int_{r_1}^{r_2} \left(\frac{dV}{dr} \right) dr$ bestimmt ist, wo r_1 und r_2 der Breite der R-Strahlenbahn in der Kammer entsprechen.

3. Die Betrachtungen von Becker und Holthusen über den Wandwirkungsausfall konnten wir nicht bestätigen. Unseren Ergebnissen gemäß kommen wir zum Schluß, daß *die wirkliche Reichweite der Photoelektronen und Ionen bei Atmosphärendruck und gegebenen Versuchsbedingungen in der Ionisationskammer sehr gering sein muß.*

Der photoelektrische Effekt des Stirnflächenmaterials (Wandwirkungsbeitrag nach Holthusen) ist bei schweratomigen Fensterstoffen in der Kammer vorhanden und dabei an der vorderen Stirnfläche stärker als an der hinteren. Es wurde deshalb in allen Meßreihen außer den Sonderfällen das Ein- und Austrittsfenster ganz offen gelassen.

4. Der Durchmesser der Eintrittsblende übt in weiten Grenzen keinen Einfluß auf die Meßergebnisse aus.

Die Diaphragmierung der Antikathodenfläche bis zur Brennfläche vermindert die Intensität um 8,5 Proz.

Die Lage der Kammer in bezug auf die Achse der Röntgenröhre hat einen starken Einfluß auf die Intensitätsmessung und ruft die Wellenlängenabhängigkeit bei Vergleichsmessungen hervor.

Allgemeine Schlußfolgerungen

1. Bei der Feststellung der Standardmethoden für „r“-Einheitsmessungen muß man die *Möglichkeit der Kraftfeldverzerrung in der Kammer* in Betracht ziehen.

2. Die Definition der „r“-Einheit, welche am II. Internationalen Kongreß in Stockholm angenommen wurde, muß

man durch folgenden Absatz ergänzen: „und unter Vermeidung der Kraftfeldverzerrung in dem Meßraume der Ionisierungskammer“.

3. Den Begriff der „Faßkammer“ nach Holthusen und die Anwendung der Druckluftkammer muß man nochmals durchsehen.

4. Bei Vergleichsmessungen der R-Strahlenintensität muß man die symmetrische Lage der zu vergleichenden Meßgeräte in bezug auf die Röntgenröhre und die senkrechte Stellung der Röntgenröhre in bezug auf die Zentrumlinie der beiden Meßgeräte vorziehen.

Dem Hrn. Direktor des Staatlichen Röntgeninstituts, Prof. Dr. P. P. Lasareff, spreche ich meinen Dank aus für die von ihm geleistete Unterstützung bei der Organisation eines dosimetrischen Laboratoriums und auch für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Gleichzeitig danke ich dem Assistenten des obigen Laboratoriums Hrn. L. R. Broksch für die Unterstützung in der Ausführung der Kammer und für die Teilnahme an den Messungen.

Moskau, Staatliches Röntgeninstitut.

(Eingegangen 12. März 1930)

Ramanspektren von kristallisierten und gelösten Nitratsalzen

Von Walther Gerlach

(Mit 4 Figuren)

In dieser Abhandlung erlaube ich mir, Ergebnisse von Messungen über die Beeinflussung der „inaktiven“ (NO_3)-Molekülfrequenz durch die Bindung im Kristallgitter und die Kräfte in Lösungen mitzuteilen.

I. Methode

Zur Untersuchung der Kristalle ging ich von dem bekannten „Christiansen“-Filter aus: Kristallpulver wird in einer Flüssigkeit mit annähernd gleichem Brechungsexponenten suspendiert. Hierdurch tritt ein beträchtlicher Teil des in die Suspension einfallenden Lichtes in die Kriställchen ein, und findet hier die Möglichkeit zur Ramanzerstreuung.¹⁾ Natürlich findet auch in den zwischen den Kriställchen liegenden Flüssigkeitsschichten eine Zerstreuung des Lichtes statt, so daß das austretende Licht aus mit und ohne Frequenzverschiebung von Flüssigkeit und Kriställchen zerstreutem Lichte besteht. Ist dafür gesorgt, daß Flüssigkeit und Kristallpulver nicht genau gleiche Brechungsexponenten haben — bei den untersuchten

1) Während der Ausführung der Versuche erschienen 2 Noten, die gleiche Materie betreffend: Menzies (Nature **124**, S. 511. 5. X. 1929) und Bär (Nature **124**, S. 692. 2. XI. 1929). Letzterer teilt mit, daß er auch schon die wichtige Tatsache der Verschiebung von Frequenzen des gleichen Ions in verschiedenen Salzen beobachtet hat. In Anbetracht der noch ausstehenden Veröffentlichung von Menzies beschränke ich mich in der vorliegenden Mitteilung auf die Hauptfrequenz im Ramanspektrum und lasse die Messungen über andere Ramanlinien der Kristalle fort. Die Intensität der letzteren reicht auch bisher nicht zu so exakten Messungen aus, wie ich sie zur Behandlung des mir speziell gestellten Problems brauchte.

doppelbrechenden Nitraten ist es eo ipso der Fall — so stellt die Suspension ein trübes Medium dar, aus welcher überhaupt nur noch zerstreutes Licht herauskommt. Man hat also auch eine gute Ausnützung der eingestrahnten Energie zur Erreichung des Ramaneffektes. In der Tat stellt ein trübes Medium eine sehr geeignete Versuchsanordnung zur Untersuchung des Ramaneffektes dar.

II. Versuchsanordnung

Als Versuchsanordnung bewährten sich folgende Anordnungen: Fig. 1a: ein Reagenzglas *R* enthält die Suspension, unter ihm steht eine Quarzquecksilberlampe, welche mit der

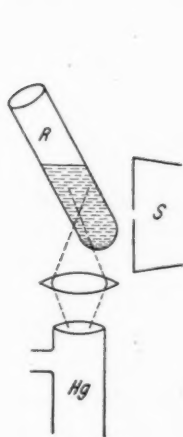


Fig. 1a

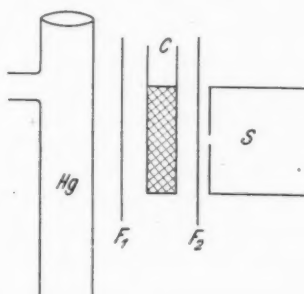


Fig. 1b

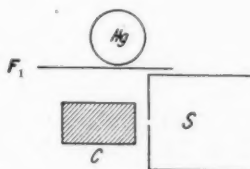


Fig. 1c

Versuchsanordnungen

Linse *L* in die Suspension abgebildet wird. *R* steht unmittelbar vor dem Spektrographenspalt *S*.

Fig. 1b (Seitenansicht) *C* ist eine die Suspension enthaltende Cuvette (1—5 mm dick), *Hg* die vertikale Quecksilberlampe, die unmittelbar vor der Cuvette steht, *S* der Spektrographenspalt.

Fig. 1c (Grundriß): Hier steht die vertikale Lampe seitlich von der die Suspension enthaltenden Cuvette C . F_1 und F_2 sind Filter. F_1 wird so gewählt, daß es undurchsichtig ist für die Frequenzen, welche als Ramanfrequenzen untersucht werden sollen. F_2 läßt die Ramanfrequenzen durch, schwächt dagegen die starke direkte Streuintensität der anregenden Frequenz. Ein Ventilator schützt C vor Erwärmung. Bei den folgenden Versuchen war das Filter F_2 nicht erforderlich.

Diese Anordnungen haben drei Vorteile: sie sind sehr einfach, äußerst lichtstark, und für geringe Substanzmengen (wenige Kubikzentimeter) brauchbar. Sie sind auch zur Untersuchung von Flüssigkeiten brauchbar, wenn man die sonst wünschenswerte große Schichtdicke durch ein in die Flüssigkeit gebrachtes optisch neutrales Pulver ersetzt. Die vielfachen Reflexionen in der Flüssigkeit, die R. Bär¹⁾ z. B. durch die Art der Beleuchtung seines langen Rohres erreicht, erhält man hier durch die Pulverkörnchen. Es genügen also hierzu wenige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Flüssigkeit. Als Flüssigkeiten zur Einbettung des Kristallpulvers diente Benzol, Aceton oder Benzol-Acetongemisch; meist benützte ich Benzol, dessen stärkste Ramanlinie ($\Delta\nu = 984$) eine bequeme Kontrolle der Dispersion bot, weil sie nahe der untersuchten NO_3 -Linie liegt.

Als Spektrographen dienten zwei verschiedene 3-Prismenspektrographen der Firma Steinheil und Söhne, Öffnungsverhältnis 1:6, Dispersion bei 4650:25 ÅE pro Millimeter, bei 4225:15 ÅE pro Millimeter. Die Spaltbreite betrug meist 10 μ , die Belichtungszeiten je nach der Durchlässigkeit der Suspensionen 1—4 Std. Die Ausmessung erfolgte mit einem Zeisschen Komparator.

Als primäre Strahlung wurden Hg 4358,3 ($\nu = 22938,1$) und Hg 4046,6 ($\nu = 24705,4$) benützt, in einzelnen Fällen auch 4077,8 ($\nu = 24515,9$). Die Wellenlängen zur Eichung des Spektrographen stammen aus Paschen-Goetze. Die in den Tabellen angegebenen $\Delta\nu$ -Werte sind reziproke Zentimeter.

III. Nitratkristalle

Untersucht wurden einwertige und zweiwertige Nitrates, und soweit sie mit Kristallwasser kristallisieren, auch die ver-

1) R. Bär, Phys. Ztschr. 30. S. 856. 1929.

schiedenen Hydratstufen. Die entwässerten Salze wurden als ganz feine Pulver, die anderen Salze als Körnchen von einigen Kubikmillimetern verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabellen 1—2 und in Fig. 2 enthalten.

Tabelle 1

Einwertige Nitrate

Lithiumnitrat LiNO_3			Natriumnitrat NaNO_3		
	λ	$\Delta \nu$		λ	$\Delta \nu$
wasserfrei	4575,0 ¹⁾	1086,3		4571,3 ₃	1068,6 ¹⁾
	4232,5 ¹⁾	1085,3		4229,4 ₃	1068,3 ¹⁾
	Mittel	1085,8		4570,7 ₅	1066,2
				4229,3	1067,5
	4572,6	1074,8	wasserfrei	4570,9	1066,7
	4571,6 ¹⁾	1070,0		Mittel	1067,5 \pm 1,1 ²⁾
	4231,0 ¹⁾	1077,0		Kaliumnitrat KNO_3	
	4571,6	1070,0		4567,2	1049,0
	4230,5	1074,2		4225,9 ₃	1048,7
	4572,6 ¹⁾	1074,8		4226,0	1049,0
	4571,5	1069,6		4566,8	1047,6
+ $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Mittel	1072,9 \pm 3,5		4566,8 ₃	1047,7
	4569,1	1058,5		wasserfrei	Mittel
	4226,95	1054,3		Silbernitrat AgNO_3	
	4568,7	1056,1		4566,1	1043,7
	4226,8	1053,5		4225,1 ₃	1044,2
	4568,9 ¹⁾	1057,1		4566,5	1045,6 ¹⁾
	4568,2	1053,8		4259,4	1045,0 ¹⁾
	4568,5	1055,2		4225,3	1045,1 ¹⁾
+ $3 \text{H}_2\text{O}$	Mittel	1055,5 \pm 2,5	wasserfrei	Mittel	1045,0 \pm 1,0

1) Bezeichnet die Doppellinien. Daß bei LiNO_3 mehrmals die zu 4047 gehörende Ramanlinie nicht gemessen wurde, rührt von der Störung von der Fluoreszenz des nicht völlig reinen Salzes her: die an sich schon unscharfe Ramanlinie hob sich dann nicht genügend ab.

2) Bei der Mittelwertbildung doppelt gerechnet, da besonders klare Aufnahme, verschiedene Messungen weichen um weniger als 0,01 mm auf der Platte voneinander ab (entsprechend $\sim 0,2 \text{ \AA}$).

3) Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, Phys. Ztschr. 30. S. 381. 1929 geben an λ 4573 ($\Delta \nu$ 1076) und 4230,5 ($\Delta \nu$ 1072) nach Versuchen mit einem großen Kristall; R. Bär, a. a. O. gibt $\Delta \nu$ 1074.

Tabelle 2

Zweiwertige Nitrate

Calciumnitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Kupfernitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

	λ	$\Delta \nu$		λ	$\Delta \nu$
wasserfrei	4570,1	1062,9	+ 6 H ₂ O	4225,9	<u>1052,9</u>
	4228,6	1063,5			
	4570,5	1064,8		4566,4	1045,1
	4228,7 _s	1064,4		4225,1	1044,0
	4570,7	1065,8		4566,3	1045,1
Mittel	<u>1064,3 ± 1,5</u>	4225,0		1043,4	
+ 4 (?) H ₂ O	4566,3 _s	1044,9	+ 9 H ₂ O		<u>1044,4 ± 0,9</u>
	4565,9 _s	1043,1			
	4225,2 _s	1044,7	Bariumnitrat Ba(NO ₃) ₂		
	4566,7 _s	1046,6	4566,6	1046,1	
	Mittel	<u>1044,6 ± 1,3</u>	4225,6	1046,8	
Strontiumnitrat Sr(NO ₃) ₂			4566,9	1047,5	
wasserfrei	4568,7 _s	1056,4	4225,5	1046,2	
	4226,9 _z	1054,6	4566,8	1047,0	
	4568,2	1053,8	4225,6	1046,8	
	4226,9	1054,0	4566,6	1046,1	
	4227,2	1055,7	4225,4	1045,6	
	4567,9	1052,3	wasserfrei	Mittel	<u>1046,5 ± 1,0</u>
	4226,8	1053,6			
	4568,4	1054,7	Bleinitrat Pb(NO ₃) ₂		
	4227,0 _s	1055,0	4566,4 _s	1045,4	
	4568,4	1054,7	4225,1	1044,0	
	4226,9	1054,0	4566,3	1044,6	
	Mittel	<u>1054,4 ± 1,5</u>	4225,5	1046,2	
+ 4 H ₂ O	4568,1 _s	1053,5	4566,0 _s	1043,4	
	4227,0	1054,6	4225,6	1046,8	
	4568,0	1053,0	4566,1	1043,7	
	4226,7 _s	1053,2	4225,4	1045,6	
	4568,1	1053,3	wasserfrei	Mittel	<u>1045,0 ± 1,7</u>
	4226,8	1053,5			
	Mittel	<u>1053,5 ± 0,7</u>			

Lithiumnitrat wurde wasserfrei und mit $\frac{1}{2}$ Molekül bzw. 3 Molekülen H_2O hergestellt.¹⁾ Nach Abegg geht letzteres bei 29°C über in ein Salz mit $\frac{1}{2}$ Molekül H_2O . Ich habe dieses so erhalten: $\text{LiNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ wurde mit Benzol in die

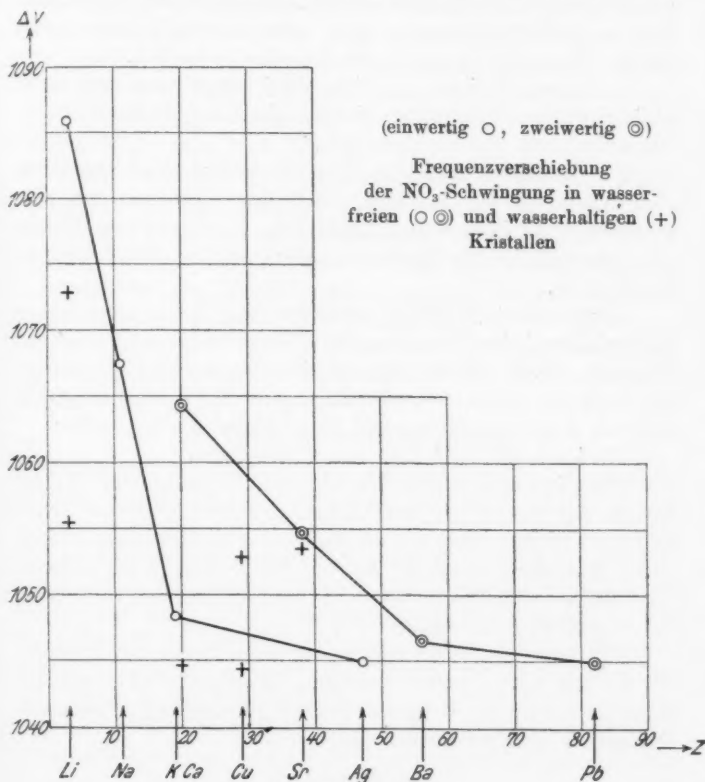


Fig. 2

Cuvette gebracht und auf 30° erwärmt. Dann wurde Wasser frei, welches sich über das Salz und unter das Benzol schichtete.

1) Die Salze verdanke ich Herrn Kollegen Wieland; die chemischen Angaben stammen aus Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie.

Der Bodenkörper buk zu einer festen Masse $\text{LiNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zusammen. — Jedes Salz lieferte eine definierte Ramanlinie; auf den meisten Aufnahmen waren zwei deutlich getrennte Linien vorhanden, weil während der Zurichtung der Probe schon Wasser aufgenommen wurde. Die mittlere Hydratstufe lieferte merkwürdigerweise stets eine unscharfe Linie (vergleiche die große Streuung der Einzelwerte in Tab. 1).

Natrium-, *Kalium-* und *Silbernitrat* waren wasserfrei; auch absichtlich feucht gemachtes Natriumnitrat lieferte keine andere Ramanlinie als das trockene Salz.

Calciumnitrat wasserfrei, lieferte eine ziemlich unscharfe Ramanlinie, die bei verschiedenen Proben nicht immer an der gleichen Stelle ihren Schwerpunkt hat. Nach Abbegg gibt es eine ganze Reihe von Hydraten, von denen nur das mit $4\text{H}_2\text{O}$ definiert ist.

Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) wasserfrei gab keine ausmeßbare Ramanlinien, jedenfalls wegen der Absorption im gefärbten Salz. Dagegen erhielt ich die Ramanlinien für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit $9\text{H}_2\text{O}$ gut, wenn die Temperatur des Salzes unter 20°C gehalten wurde und mit $6\text{H}_2\text{O}$ wenigstens auf einer Platte gut ausmeßbar.

Barium- und *Bleinitrat* waren wasserfrei.

Strontiumnitrat wasserfrei und mit Kristallwasser ($4\text{H}_2\text{O}$) lieferte fast die gleiche Ramanlinie. Ich kann hier einen Einfluß des Kristallwassers mit der gegebenen Meßgenauigkeit nicht sicher feststellen. Auffällig war nur die Unschärfe der Ramanlinie des wasserhaltigen Salzes im Vergleich zur großen Schärfe bei wasserfreien Kristallen.

In der Fig. 2 sind die wasserfreien Salze mit Kreisen, die Hydrate mit Kreuzen bezeichnet. Abszisse ist die Ordnungszahl die Kationen, Ordinate die Frequenzdifferenz zwischen Ramanlinie und anregender Linie.

IV. Ergebnis¹⁾

Die Frequenzverschiebung der Ramanlinie der kristallisierten Nitrate ist abhängig

1) Die Untersuchungen über Mischkristalle und Eutektika haben noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt. Da ich die Veröffentlichung der vorliegenden, schon vor einiger Zeit abgeschlossenen Versuche nicht länger hinausschieben wollte, werde ich über Mischkristalle usw. besonders berichten.

1. von der Natur der Kationen bei gleicher Valenz
2. von der Valenz des Kations
3. vom Kristallwassergehalt.

Der Einfluß der Valenz (des elektrischen Feldes) des positiven Ions steigt mit abnehmender Ordnungszahl (abnehmendes Kationenvolumen), er ist für doppelt geladene Ionen größer als für einfach geladene. Der Einbau von Kristallwasser in das Gitter setzt den Einfluß des Kationenfeldes auf das Anion herunter, seine Schwingung nähert sich der des freien Anions in verdünnter Salzlösung (vgl. Abschnitt V).

Die Ramanlinien der kristallisierten Nitate sind außerordentlich scharf, genau so scharf wie die ohne Frequenzverschiebung gestreuten Spektrallinien. Sie sind schärfer als die NO_3 -Linien der gelösten Nitate und schärfer als die Ramanlinien des Benzols. Ich habe eine Anzahl von Aufnahmen auch photometriert, verzichte aber auf die Wiedergabe dieser Messungen, welche außer der großen Schärfe und symmetrischen Form der Ramanlinien nichts Bemerkenswertes ergaben.

V. $(\text{NO}_3)^-$ in wäßriger Lösung

Mehrfach¹⁾ sind die Ramanlinien des (NO_3) -Ions in wäßrigen Lösungen gemessen worden. Ich habe gefunden, daß die Frequenzverschiebung von der Konzentration der Lösung abhängig ist. Leider ist es nicht gelungen, den Zusammenhang von Konzentration und Frequenzverschiebung zu messen. Auch die Frage nach einer eventuellen Abhängigkeit der NO_3 -Schwingung von dem Kation in der Lösung konnte trotz vieler Aufnahmen nicht entschieden werden. Die Breite der Ramanlinien des (NO_3) -Ions in der Lösung ist hierzu zu groß. Sie beträgt auf meinen Platten nach der Komparatormessung etwa 0,05 mm (entsprechend etwa 0,6 ÅE). Ich habe einige Aufnahmen unter genau konstant gehaltenen Bedingungen mit NaNO_3 - und LiNO_3 -Lösungen verschiedener Konzentration gemacht. Nach jeder Aufnahme wurde die Dispersion mit Ne-He bestimmt. Ich gebe die Messungen in folgender Tab. 3.

1) Z. B. A. Carelli, P. Pringsheim u. H. Rosen, Ztschr. f. Phys. 51. S. 511. 1928; R. G. Dickinson u. R. T. Dillon, Proc. Am. Nat. Acad. 15. S. 334. 1929.

Tabelle 3
Natriumnitrat

	in H ₂ O	10 Mol pro Liter		in H ₂ O	3 Mol pro Liter	
Anregende Linie .	4358,3	4077,8	4046,6	4358,3	4077,8	4046,6
Ramanlinie λ . . .	4567,6 ₅	4260,3	4226,2 ₅	4567,0	4259,7	4225,6
	4567,3 ₈	4260,2	4226,2 ₀	—	—	4225,7
	4567,5 ₀	4260,0	4226,0 ₅	—	—	4225,6
Mittleres $\Delta \nu$. . .	1050,4	1049,4	1049,8	1048,0	1046,7	1046,8
		1049,8			1047,2	

Lithiumnitrat

	in H ₂ O ~ 14 Mol pro Liter		in H ₂ O ~ 0,5 Mol pro Liter	
Anregende Linie λ	4358,3	4046,6	4358,3	4046,6
Ramanlinie λ . .	4567,4 ₅	4226,3	4566,8	4225,4
		4226,0	4566,7 ₈	4225,2
Mittleres $\Delta \nu$. .	1050,8	1049,8	1046,9	1045,1
	1050,3		1046,0	

VI. Ergebnis

Die Frequenzverschiebung nimmt also mit zunehmender Konzentration zu. Sie nähert sich in verdünnter Lösung dem unteren Grenzwert, der für die NO_3 -Schwingung in den kristallisierten Salzen mit großem Kation erhalten wurde.

Die früheren Messungen¹⁾ mit kleiner Dispersion ließen diese Konzentrationsverschiebung noch nicht erkennen. Die damals aus allen möglichen Konzentrationen erhaltenen Mittelwerte der NO_3 -Wellenlängen $4567,9 \pm 1,5$ und $4225,3 \pm 0,5$ ÅE stimmen mit den neuen Messungen überein.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft danke ich für die Unterstützung; das Plattenmaterial stellte die Firma Perutz zur Verfügung, wofür ich besonders Hrn. Dr. H. H. Schmidt auch an dieser Stelle danken möchte. Bei der Durchführung der Versuche leistete Hr. Oberwerkmeister Knöllinger unermüdlich wertvolle Hilfe.

München, Physikalisches Institut der Universität, März 1930.

1) W. Gerlach, Naturw. 18. S. 182. 1930.

(Eingegangen 22. März 1930)

Schwankungserscheinungen und Lichtzerstreuung

Von M. Didlaukies

(Mit 3 Figuren)

Einleitung

Eine Statistik der Dichteschwankungen in einem gasförmigen oder flüssigen Stoff, insbesondere die Berechnung des mittleren Teilchenanzahl-Schwankungsquadrats in einem Teilvolumen ist zunächst möglich nach Smoluchowski und Einstein mittels des Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeitstheorems. Dabei erweist sich das mittlere Anzahlschwankungsquadrat proportional zur isothermen Kompressibilität des Stoffes. Demgegenüber erhebt sich die Frage nach einer rein statistisch-mechanischen Schwankungstheorie, die nur die Eigenschaften der Molekeln benutzt unter Vermeidung phänomenologischer Größen, wie es die Kompressibilität ist. Die Grundideen dazu finden sich bereits in einigen Arbeiten von Ornstein und Zernike.¹⁾ Sie hatten zunächst versucht (Arbeit A), für ihre Schwankungsstatistik unendlich kleine Volumelemente zugrunde zu legen. Wegen dabei aufgetretener Schwierigkeiten war Ornstein jedoch später (Arbeit C) zur Einteilung in solche Volumelemente übergegangen, die schon viele Teilchen enthalten. Vollständig durchführbar ist die Ornstein-Zernikesche Theorie zur Zeit nur für Gase.

Durch Vereinfachung und Ausbau ihrer Gedankengänge erhalten wir aber eine auch auf Flüssigkeiten anwendbare Methode.

1) L. S. Ornstein u. F. Zernike, *Proceed. Amsterd.* **17** 1. S. 793, 1914. Zitiert als Ornstein-Zernike A. (holländisch: *Amsterd. Verslag, wis-en natuurrk. afdel.* **23** 1. S. 582, 1914); F. Zernike, *Proceed. Amsterd.* **18** 2. S. 1520, 1916 (*Verslag* **24** 2. S. 1567, 1916); L. S. Ornstein, *Proceed. Amsterd.* **19** 2. S. 1321, 1917 (*Verslag* **25** 1. S. 150, 1917). Zitiert als Ornstein C; L. S. Ornstein u. F. Zernike, *Phys. Ztschr.* **19**. S. 134, 1918 u. **27**. S. 761, 1926.

Zunächst untersuchen wir die Schwankungserscheinungen in unendlich kleinen Volumenelementen näher (§ 1), und es zeigt sich, daß man auch mit dieser Einteilung die Aufstellung einer Statistik der Dichteschwankungen durchführen kann. Das Problem reduziert sich auf die Berechnung einer „Korrelationsfunktion“, die die mittlere Schwankung der Anzahldichte in einem gegebenen Abstände von einem hervorgehobenen Teilchen angibt (§ 2). Eine Erweiterung dieser Methode auf mehrere Teilchensorten liefert als Spezialfall die Grundgleichungen der Debye-Hückelschen¹⁾ Theorie binärer Elektrolyte. Ferner gestattet die Erweiterung der Methode auf mehr als drei Koordinaten pro Teilchen eine exakte Grundlegung der Theorie der Assoziation. Als Beispiel wird ein mäßig verdünntes Gas von punktförmigen Dipolen behandelt (§ 3). Auf die räumliche Statistik der Dichteschwankungen folgt eine Betrachtung über den zeitlichen Verlauf der Schwankungen (Schwankungsgeschwindigkeit) und zwar bei einem idealen Gase (§ 4). Angesichts der mathematischen Schwierigkeiten bei der Berechnung der „Korrelationsfunktion“ für die Dichteschwankungen in *Flüssigkeiten* wird zur qualitativen Klärung der bei den Dichteschwankungen dieser Stoffe vorliegenden Verhältnisse ein ein-dimensionales System von nicht punktförmigen, starren Teilchen behandelt. Dabei wird verständlich, warum in einer Flüssigkeit die Dichteschwankungen und damit die molekulare Lichtzerstreuung verhältnismäßig viel geringer sind als in einem idealen Gase (§ 5).

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit Fragen der Theorie der Lichtzerstreuung, wobei Ergebnisse des ersten Teils mitverwendet werden. Die Theorie der molekularen Lichtzerstreuung führt die Erscheinungen zurück entweder auf die Eigenschaften der Molekeln („Molekulartheorie“) oder auf Eigenschaften von Volumenelementen, die viele Teilchen enthalten („Schwankungstheorie“²⁾). Außer bei idealen Gasen hat die „Molekulartheorie“ die isotherme Kompressibilität, eine rein phänomenologische Größe, aus der Intensitätsformel für das Tyndalllicht bisher nicht entfernen können. Ergebnisse des

1) P. Debye u. E. Hückel, *Phys. Ztschr.* **24**. S. 190. 1923.

2) R. Gans, *Ztschr. f. Phys.* **17**. S. 353. 1923.

ersten Teils ermöglichen nunmehr die Angabe einer auch für Flüssigkeiten gültigen, rein „molekulartheoretischen“ Intensitätsformel, die statt der Kompressibilität eine aus den Wechselwirkungskräften zwischen den Teilchen berechenbare Größe enthält (§ 6). Die als Lorentz-Lorenzsche Gleichung bekannte makroskopische Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Dichte bleibt auch bei Berücksichtigung der gemäß der Korrelationsfunktion um jedes Teilchen im Mittel vorhandenen Verdichtungswolke von Nachbarteilchen ungeändert bestehen. Die in der Intensitätsformel für die Lichtzerstreuung vorkommende, auf ein Volumelement bezügliche Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Dichte ist dagegen nicht dieser Gleichung zu entnehmen, weil das auf ein Teilchen wirkende „erregende Feld“ trotz der Dichteschwankungen konstant bleibt. Für diese von K. R. Ramanathan¹⁾ zuerst erkannte Tatsache liefern wir einen sehr einfachen Beweis (§ 7). Schließlich dehnen wir die von R. Gans²⁾ gegebene Schwankungstheorie des Kerr-effekts und der Depolarisation des Tyndalllichtes auf Dipolstoffe aus (§ 8).

Darnach gliedert sich die vorliegende Arbeit in folgende Abschnitte:

- I. § 1. Schwankungserscheinungen in unendlich kleinen Volumelementen.
- § 2. Statistik der Dichteschwankungen.
- § 3. Schwankungsstatistik bei mehreren Teilchensorten und mehr als drei Koordinaten pro Teilchen.
- § 4. Schwankungsgeschwindigkeit.
- § 5. Dichteschwankungen in Flüssigkeiten.
- II. § 6. Zur molekularen Theorie der Lichtzerstreuung.
- § 7. Dielektrizitätskonstante und Dichte.
- § 8. Der Kerreffekt bei Dipolstoffen nach der Schwankungstheorie.

§ 1. Die Schwankungserscheinungen in unendlich kleinen Volumelementen

Die Hauptfrage der ersten beiden Paragraphen ist die nach dem mittleren Anzahlschwankungsquadrat (m. ASQu.) in einem gegen das Gesamtvolumen kleinen Teilvolumen ΔV . Teilen wir das gesamte zu betrachtende Volumen V in gleiche Volum-

1) K. R. Ramanathan, Indian Journal of Physics 1. S. 413. 1927.

2) Vgl. Fußnote 2 S. 206.

elemente ΔV_n beliebiger Größe, und nennen die Schwankungen der Anzahldichte in ihnen σ_n , so ist das m. ASQu. in ΔV

$$(1) \quad \overline{(\sum_n \sigma_n \Delta V_n)^2} = \sum_n \overline{\sigma_n^2} \Delta V_n^2 + \sum_n \sum_k \overline{\sigma_n \sigma_k} \Delta V_n \Delta V_k.$$

Wir reden von Korrelation zwischen den in ΔV_n und ΔV_k vorkommenden Schwankungen, wenn diese Schwankungen statistisch nicht voneinander unabhängig sind, d. h. wenn $\overline{\sigma_n \sigma_k} \neq 0$. Wir setzen

$$(2) \quad \overline{\sigma_n^2} \Delta V_n^2 = \alpha N \Delta V_n.$$

(N mittlere Anzahldichte.) Ferner sei

$$(2') \quad \overline{\sigma_n \sigma_k} = \alpha g_{nk} N.$$

Die Werte von α und g_{nk} , die zu einer bestimmten Größe der Volumelemente gehören, sind offenbar in einfacher Weise aus den Werten der α und g_{nk} berechenbar, die zu einer einigermaßen kleineren Sorte von Volumelementen gehören. Daraus folgt, daß die Werte der α und g_{nk} , die zu *unendlich kleinen* Volumelementen (u. k. VE.) $d\tau_n$ gehören, eine ausgezeichnete Rolle spielen müssen.

Wir wollen daher die Schwankungserscheinungen bei u. k. VE. untersuchen. Es ist bereits bekannt¹⁾, daß bei u. k. VE. $d\tau_n$ stets $\overline{\sigma_n^2} d\tau_n^2 = N d\tau_n$ gilt, also $\alpha = 1$ ist. Nämlich: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen (-mittelpunkt) in $d\tau$ liegt, ist $N d\tau$, daß keines in $d\tau$ liegt, $1 - N d\tau$. Die Anzahlschwankung im 1. Fall ist $1 - N d\tau$, im 2. $- N d\tau$. Daher ist das m. ASQu.

$$(3) \quad \begin{aligned} \overline{\sigma_n^2} d\tau_n^2 &= (1 - N d\tau_n)^2 N d\tau_n + N^2 d\tau_n^2 (1 - N d\tau_n) \\ &= (1 - N d\tau_n) N d\tau_n = N d\tau_n. \end{aligned}$$

Ist in $d\tau_k$ eine Dichteschwankung σ_k (eine der beiden möglichen) fest gegeben, so sei die bei Korrelation dann im allgemeinen von Null verschiedene mittlere Dichteschwankung in $d\tau_n$ gleich $\overline{\sigma_n}(\sigma_k d\tau_k)$. Bei u. k. VE. kann stets $\overline{\sigma_n}(\sigma_k d\tau_k) = g_{nk} \sigma_k d\tau_k$ gesetzt werden, wobei g_{nk} nur von r_{nk} abhängt.

1) L. S. Ornstein u. F. Zernike A, auch W. Bothe, Ann. d. Phys. 64. S. 706. 1921.

Beweis: Wir betrachten $d\tau_\lambda$ eine sehr lange Zeit L . In dem größten Teil $A = L(1 - Nd\tau_\lambda)$ dieser Zeit wird es leer sein. (Dichteschwankung $\sigma_{\lambda A} = -N$), im übrigen Teil $B = LNd\tau_\lambda$ von L hält sich gerade ein Mittelpunkt in $d\tau_\lambda$ auf (Dichteschwankung $\sigma_{\lambda B} = \frac{1 - Nd\tau_\lambda}{d\tau_\lambda}$). Die Schwankung σ_κ in $d\tau_\kappa$ werde nun über jeden dieser Zeiteile gemittelt. Das liefere die Werte $\overline{\sigma_{\kappa A}}$ und $\overline{\sigma_{\kappa B}}$. Dabei gilt die Beziehung $\overline{\sigma_\kappa} = \overline{\sigma_{\kappa A}} \cdot A + \overline{\sigma_{\kappa B}} \cdot B = 0$, woraus folgt $\overline{\sigma_{\kappa A}} \sigma_{\lambda B} = \overline{\sigma_{\kappa B}} \sigma_{\lambda A}$ oder auch $\frac{\overline{\sigma_{\kappa A}}}{\sigma_{\lambda A} d\tau_\lambda} = \frac{\overline{\sigma_{\kappa B}}}{\sigma_{\lambda B} d\tau_\lambda}$. Diesen Bruch kann man dann mit $g_{\kappa\lambda}$ bezeichnen. Aus dem so gerechtfertigten Ansatz

$$(4) \quad \overline{\sigma_\kappa}(\sigma_\lambda d\tau_\lambda) = g_{\kappa\lambda} \sigma_\lambda d\tau_\lambda$$

folgt durch Multiplikation mit σ_λ und Mittelung über die σ_λ wegen (3)

$$(5) \quad \overline{\sigma_\kappa \sigma_\lambda} = g_{\kappa\lambda} \overline{\sigma_\lambda^2} d\tau_\lambda = (1 - Nd\tau_\lambda) N g_{\kappa\lambda}.$$

Man kann $\overline{\sigma_\kappa \sigma_\lambda}$ auch ausdrücken durch die Wahrscheinlichkeit, daß sich in $d\tau_\kappa$ ein Teilchen befindet, wenn in $d\tau_\lambda$ eines anwesend ist. Diese Wahrscheinlichkeit bezeichnen wir mit $p_\kappa(1_\lambda)$. Hier bezeichnet der Index (κ) an p das Volumelement $d\tau_\kappa$, auf das sich die Wahrscheinlichkeit bezieht; das Argument gibt die Anzahl (Null oder Eins) der Teilchen an, die in dem andern Volumelement $d\tau_\lambda$ liegen, und der Index (λ) am Argument kennzeichnet dieses andere Volumelement. In diesem Falle ist

$$\sigma_\lambda d\tau_\lambda = 1 - Nd\tau$$

und

$$\overline{\sigma_\kappa}(\sigma_\lambda d\tau_\lambda) = g_{\kappa\lambda}(1 - Nd\tau) = \left(\frac{1}{d\tau} - N\right) p_\kappa(1_\lambda) - N(1 - p_\kappa(1_\lambda)),$$

woraus folgt

$$(6) \quad \overline{\sigma_\kappa \sigma_\lambda} = N \frac{p_\kappa(1_\lambda) - p}{d\tau},$$

wobei $Nd\tau_\lambda$ mit p bezeichnet ist. Dasselbe Resultat erhält man auch direkt: In jedem der beiden $d\tau$ kann entweder ein oder kein Molekülmittelpunkt liegen. Es sind also folgende vier Fälle möglich:

Fall	$\sigma_{\kappa} \sigma_{\lambda}$	Wahrscheinlichkeit
11	$\left(\frac{1}{d\tau} - N\right)^2$	$p \cdot p_{\kappa}(1_{\lambda})$
10 01	$\left\{ -N \left(\frac{1}{d\tau} - N \right) \right\}$	$p \cdot q_{\kappa}(1_{\lambda}) = q \cdot p_{\kappa}(0_{\lambda}) = p(1 - p_{\kappa}(1_{\lambda}))$
00	N^2	$q \cdot q_{\kappa}(0_{\lambda}) = q \cdot (1 - p_{\kappa}(0_{\lambda})) = q \left(1 - \frac{p}{q} (1 - p_{\kappa}(1_{\lambda})) \right)$

Hier bedeutet $q = 1 - p$

Wieder ergibt sich (6). Es genügt also, entweder $g_{\kappa\lambda}$ oder $p_{\kappa}(1_{\lambda})$ als Funktion der Entfernung $r_{\kappa\lambda}$ zu kennen, um das m. ASQu. in ΔV gemäß Formel (1), die bei u. k. VEL. wegen (3) so aussieht

$$(7) \quad \overline{\left(\int_{\Delta V} \sigma_{\kappa} d\tau_{\kappa} \right)^2} = N \Delta V + \int_{\Delta V} \int_{\Delta V} \overline{\sigma_{\kappa} \sigma_{\lambda}} d\tau_{\kappa} d\tau_{\lambda}$$

mittels (5) oder (6) zu berechnen.

Zur Bestimmung von $p_{\kappa}(1_{\lambda})$ ist folgende Überlegung nützlich. Wir brauchen nicht sämtliche Zeitpunkte des Gaslebens zu betrachten, wo sich in $d\tau_{\lambda}$ ein Teilchen befindet, sondern nur diejenigen, wo dieses Teilchen außerdem ruht. Dies dürfen wir tun, weil in unserem Fall Geschwindigkeitsverteilung und Lagenkonfiguration unabhängig sind. Statt des ruhenden Teilchens können wir uns auch ein Teilchen in $d\tau_{\kappa}$ festgenagelt denken und dann $p_{\kappa}(1_{\lambda})$ für alle $d\tau_{\kappa}$ bestimmen. Nach (4) ist in diesem Falle $\overline{\sigma_{\kappa}(\sigma_{\lambda} d\tau_{\lambda})} = g_{\kappa\lambda}$, da $\sigma_{\lambda} d\tau_{\lambda} = 1 - N d\tau_{\lambda} \approx 1$.

Es mag zunächst paradox erscheinen, daß sich um jedes Teilchen ein von Null verschiedenes mittleres Schwankungswölkchen, bei begünstigender Korrelation also eine leichte Verdichtung (Schwarm) der Nachbarpartikel bildet, da doch im Mittel eine gleichmäßige Verteilung herrscht. Das Paradoxon klärt sich folgendermaßen: Mache ich zahlreiche „Momentaufnahmen“ von dem System¹⁾ mit derselben feststehenden photographischen Platte, so muß natürlich schließlich eine gleichmäßige Schwärzung herauskommen. Richte ich jedoch den „photographischen Apparat“ stets so, daß bei jeder Aufnahme auf einem bestimmten Punkt der Platte stets irgendein

1) Ganz wie bei M. Planck, Berl. Ber. math.-phys. Kl. 1902 I. S. 470.

Teilchen abgebildet wird, so wird sich das Verdichtungswölkchen um diesen Punkt durch eine etwas stärkere Schwärzung bemerkbar machen. Vgl. die Fig. 3 in § 7 S. 232.

Ornstein und Zernike haben bereits die wichtige Gleichung (3) und sie wollten in ihrer Arbeit A die u. k. VE. als Einteilung zugrunde legen. Aber sie stießen auf Schwierigkeiten bei dem Versuch, die in (7) vorkommende Funktion $\overline{\sigma_{\kappa} \sigma_{\lambda}}$ zu berechnen. In C ging Ornstein zur Einteilung in ΔV_{κ} über, die schon viele Teilchen enthalten und fand auf dem Wege über die Gibbssche Mechanik eine Methode zur Ermittlung der in (2') vorkommenden Funktion $g_{\kappa\lambda}$, d. h. zur Ermittlung der in (1) vorkommenden Funktion $\overline{\sigma_{\kappa} \sigma_{\lambda}}$ bis auf den unbestimmten Faktor α , der durch (2) definiert ist.¹⁾

Wie man sieht, liegen bei den an sich fundamentalen u. k. VE. $d\tau_{\kappa}$ sehr einfache Beziehungen vor. Die in (7) auftretende Funktion $\overline{\sigma_{\kappa} \sigma_{\lambda}}$ läßt sich nach (5) durch $g_{\kappa\lambda}$ ausdrücken, und dieses $g_{\kappa\lambda}$ ist nach den Gleichungen (11) bzw. (12) des nächsten Paragraphen berechenbar.

§ 2. Statistik der Dichteschwankungen

Wir wollen nun eine Methode zur Berechnung der Verdichtungswolke angeben, die sich infolge der Kraftwirkungen zwischen den Teilchen um ein bestimmtes Teilchen herum ausbildet. Dazu müssen wir die Funktion $g_{\kappa\lambda}$ berechnen.

Wir betrachten einen Kasten mit einer großen Anzahl Teilchen von bestimmter Temperatur und bekannten Wechselwirkungskräften und fragen uns, wie groß die mittlere Anzahl-dichte \bar{N}_{λ} in $d\tau_{\lambda}$ ist. Leider ist es uns nicht möglich, die in der entsprechenden Antwort zu verwendenden u. k. VE. $d\tau$ auch schon bei der Aufsuchung der Antwort zugrunde zu legen, sondern wir machen zunächst eine Einteilung in gleiche, nicht unendlich kleine ΔV_{λ} , die im allgemeinen so viel Teilchen enthalten, daß noch die Stirlingsche Formel auf die Fakultäten der in ihnen enthaltenen Teilchenanzahlen v_{λ} anwendbar ist, und gehen erst später zu den u. k. VE. über. Jede Kon-

1) Bei dem von ihnen verfolgten Ziel der Korrektur der Lichtzerstreuungsformel hatten sie die Kenntnis von α allerdings nicht nötig. Vgl. L. S. Ornstein u. F. Zernike, Phys. Ztschr. 19. S. 134. 1918.

figuration (Verteilung der Teilchen auf die Zellen) ändern wir dadurch ab, daß wir jedes Teilchen innerhalb seiner jeweiligen Zelle gleichmäßig „verschmieren“. Bei Durchführung einer den ν_κ proportionalen Schwärzung der Zellen springt also der Schwärzungsgrad im allgemeinen von Zelle zu Zelle. Für die wahrscheinlichste dieser Konfigurationen ergibt sich¹⁾

$$(8) \quad \bar{\nu}_\lambda = \text{const } e^{-\frac{1}{kT} \sum_\kappa \varphi_{\lambda\kappa} \bar{\nu}_\kappa},$$

wenn man mit $\varphi_{\lambda\kappa}$ die potentielle Energie eines in ΔV_λ verschmierten Teilchens gegen ein in ΔV_κ verschmiertes, mit $\varphi_{\lambda\lambda}$ die potentielle Energie gegen ein anderes in ΔV_λ verschmiertes Teilchen bezeichnet. Bei diesem lediglich durch die Einteilung in *endliche* Volumelemente ins Leben gerufenen $\varphi_{\lambda\lambda}$ gibt es noch einen bedenklichen Punkt. Dadurch, daß wir durch das Verschmieren die Teilchen unabhängig voneinander alle Lagen in ihrem ΔV einnehmen lassen, erhalten wir im Falle gewöhnlicher materieller Atome eine zu hohe „mittlere Energie“ $\varphi_{\lambda\lambda}$, da außerordentliche Annäherungen zweier Teilchen wegen der damit verbundenen hohen (wenn auch nicht unendlichen) potentiellen Energie in Wirklichkeit bedeutend unwahrscheinlicher sind. Aber wir glauben trotzdem, aus (8) die gesuchte Dichteverteilung in den u. k.VE. herauschälen zu können. Die durch (8) charakterisierte Verschmierung der wahrscheinlichsten Konfiguration trägt die Merkmale der willkürlich gewählten Art der Zelleinteilung: die Schwärzung ist diskontinuierlich. Wir fragen also nun, wie stark ist die wirkliche *kontinuierliche* Schwärzung im Sinne des photographischen Bildes von § 1 Ende, d. h. wie groß ist die mittlere Anzahl-dichte \bar{N}_λ in dem u. k.VE. $d\tau_\lambda$. Offenbar — immerhin trägt dieser entscheidende Schritt einen hypothetischen Charakter —

$$(9) \quad \bar{N}_\lambda = C e^{-\frac{1}{kT} \int w_{\lambda\kappa} \bar{N}_\kappa d\tau_\kappa},$$

1) Z. B. aus der Gibbsschen Mechanik nach L. S. Ornstein, Toepassing der Statistische Mechanica van Gibbs op molekulair-theoretische vraagstukken, Diss. Leiden 1908, p. 42—50, indem man die gesamte potentielle Energie und damit die Konfigurationswahrscheinlichkeit als Funktion der ν_λ ausdrückt und diese ν_λ variiert. Die Bedingung für das Verschwinden der entsprechenden Variation der Wahrscheinlichkeit ist gleichlautend mit (8).

indem wir mit $w_{\lambda\kappa}$ die potentielle Energie zweier Teilchen in $d\tau_\lambda$ und $d\tau_\kappa$ bezeichnen. Die auf die von der Stelle (λ) weit entfernten Volumelemente bezüglichen Teile der Exponenten in (8) und (9) sind identisch. Die auf die benachbarten Volumelemente bezüglichen Teile sind es auch, da $w_{\lambda\kappa}$ den kontinuierlichen Ersatz für das sprunghaft sich ändernde $q_{\lambda\kappa}$ darstellt. Eine gewisse Unsicherheit liegt in dem Teile des Exponenten von (9), der dem $q_{\lambda\lambda}$ von (8) entspricht. Aber auch hier dürfte (9) mit der Wirklichkeit übereinstimmen.

Wie ist nun die mittlere Verteilung der Teilchen, wenn äußere Kräfte in $d\tau_\lambda$ die potentielle Energie w_λ hervorrufen? Die gegen vorher veränderte mittlere Dichte in $d\tau_\lambda$ heiße $\bar{N}_\lambda + g_\lambda$, dann gilt

$$\bar{N}_\lambda + g_\lambda = \text{const } e^{-\frac{1}{kT} \left(w_\lambda + \int w_{\lambda\kappa} (\bar{N}_\kappa + g_\kappa) d\tau_\kappa \right)}.$$

Diese Gleichung ist die Grundlage z. B. der Laueschen¹⁾ Arbeiten über Glühelatronen. Bei Elektronen wird nämlich, wenn man die große Klammer im Exponenten mit ψ_λ bezeichnet, $\bar{N}_\lambda + g_\lambda = c \Delta \psi_\lambda$.

Die äußeren Kräfte seien nun durch ein in $d\tau_1$ festgenageltes Teilchen hervorgerufen. Dann müssen wir statt g_λ und w_λ jetzt $g_{\lambda 1}$ und $w_{\lambda 1}$ schreiben, erhalten also

$$(10) \quad \bar{N}_\lambda + g_{\lambda 1} = C e^{-\frac{1}{kT} \left(w_{\lambda 1} + \int w_{\lambda\kappa} (\bar{N}_\kappa + g_{\kappa 1}) d\tau_\kappa \right)}$$

Die Konstanten C in (9) und (10) sind gleich; denn für die Dichte an einer von $d\tau_1$ weit entfernten Stelle müssen (9) und (10) gleich lauten. Elimination von C liefert

$$\bar{N}_\lambda + g_{\lambda 1} = \bar{N}_\lambda e^{-\frac{1}{kT} \left(w_{\lambda 1} + \int w_{\lambda\kappa} g_{\kappa 1} d\tau_\kappa \right)}.$$

Nimmt die Wechselwirkung zweier Teilchen mit der Entfernung sehr rasch ab, so ist \bar{N}_λ konstant $= \bar{N}$, wir haben also die nicht-lineare Integralgleichung

$$(11) \quad \bar{N} + g_{\lambda 1} = \bar{N} e^{-\frac{1}{kT} \left(w_{\lambda 1} + \int w_{\lambda\kappa} g_{\kappa 1} d\tau_\kappa \right)}.$$

1) M. v. Laue, Jahrbuch d. Radioakt. und Elektronik 15. S. 205, 257 und 301. 1918.

Für einen beliebigen gasförmigen oder flüssigen Zustand ist das Problem des m.ASQu. in einem beliebigen Teilvolumen (\ll gegen Gesamtvolumen) gelöst mit der Lösung dieser Gleichung für g . Die Zulassung einer äußeren potentiellen Energie (Schwerefeld usw.) bietet, wie wir gesehen haben, keine Schwierigkeiten.

Falls der Exponent $\ll 1$, d. h. für genügend hohe Temperaturen und genügend kleine Dichten — letzteres weil die Funktion g mit fallendem \bar{N} kleinere Werte hat — ergibt sich

$$(12) \quad g_{\lambda 1} = -\frac{\bar{N} w_{\lambda 1}}{k T} - \int \frac{\bar{N} w_{\lambda \kappa}}{k T} g_{\kappa 1} d\tau_{\kappa} = f_{\lambda 1} + \int f_{\lambda \kappa} g_{\kappa 1} d\tau_{\kappa},$$

wo $-\frac{\bar{N} w_{\lambda \kappa}}{k T} = f_{\lambda \kappa}$ gesetzt ist, eine lineare inhomogene Integralgleichung II. Art für $g_{\lambda 1}$. Wenn $d\tau_1$ der Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems ist, $d\tau_{\lambda}$ die Koordinaten (xyz) , $d\tau_{\kappa}$ die Koordinaten $(\xi \eta \zeta)$ hat, schreibt sich (12) ausführlicher

$$g(xyz) = f(xyz) + \int \int \int_{-\infty}^{\infty} f(x-\xi, y-\eta, z-\zeta) g(\xi \eta \zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

(12) ist mit der von Ornstein und Zernike in A auf ganz andere Weise gefundenen Integralgleichung formal identisch. Allerdings unterscheidet sich ihr $f_{\lambda \kappa}$ von dem unsrigen durch einen mit der van der Waalsschen Konstanten b zusammenhängenden Faktor. Das liegt daran, daß ihr $f_{\lambda \kappa}$ auf solche ΔV_{κ} bezogen ist, wie wir sie zu Anfang dieses Paragraphen betrachteten. Zur Berechnung des m.ASQu. in einem Teilvolumen ΔV müßten sie die Gl. (1) benutzen. Aber in dem dort vorkommenden $\overline{\sigma_{\kappa}^2} \Delta V_{\kappa}^2$ (vgl. (2)) und dem analog (5) aus ihrem $g_{\kappa \lambda}$ zu berechnenden $\overline{\sigma_{\kappa} \sigma_{\lambda}}$ (vgl. (2')) steckt der ihnen im allgemeinen unbekannt gebliebene Faktor α (vgl. § 1 Ende).

g hat endliche Reichweite. Für ein ΔV , dessen lineare Dimensionen groß gegen diese Reichweite sind, ist nach (7)

und (5), wenn man $\int_0^{\infty} g_{\kappa \lambda} d\tau_{\lambda}$ mit G bezeichnet, das m.ASQu.

$$(13) \quad \left(\int_{\Delta V} \sigma_{\kappa} d\tau_{\kappa} \right)^2 = (1 + G) N \Delta V.$$

Das m.ASQu. wird also dann proportional ΔV . Zwischen verschiedenen derartigen ΔV besteht (nahezu) keine Korrelation mehr, und die Entropie des ganzen Systems ist gleich der Summe der Entropien der einzelnen ΔV . Auf solche ΔV wird die Einsteinsche Methode der Berechnung der Schwankungen mittels des Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeitstheorems anwendbar und liefert bekanntlich

$$(14) \quad \overline{\left(\int \sigma_n d\tau_n \right)^2} = k T \beta N^2 \Delta V \quad (\beta \text{ isotherme Kompressibilität}).$$

Dieses Einsteinsche Resultat ist, wie Ornstein und Zernike hervorgehoben haben, im Grunde nur als Näherung anzusehen; genau genommen verschwindet das g auch für noch so große Entfernungen nicht. Unter diesem Vorbehalt ergibt die Gleichsetzung von (13) und (14)

$$(15) \quad 1 + G = N k T \beta.$$

Bei $\left\{ \begin{array}{l} \text{nichtidealen Gasen} \\ \text{idealen Gasen} \\ \text{Flüssigkeiten} \end{array} \right\}$ ist das m.ASQu. in für die An-

wendbarkeit der Einsteinschen Methode hinreichend großen, aber gegen das Gesamtvolumen kleinen Teilvolumina bekanntlich \cong Normalanzahl, die Dispersion der Anzahlschwankungen ist

also $\left\{ \begin{array}{l} \text{übernormal} \\ \text{normal} \\ \text{unternormal} \end{array} \right\}$; in (13) und (15) ist $G \cong 0$.

Bei Flüssigkeiten ist die Voraussetzung, die von (11) auf (12) führt, nicht erfüllt. Dadurch führt die Benutzung von (12) auf einen Widerspruch. Bezeichnet man nämlich

$$- \frac{\bar{N}}{k T} \int_0^\infty w_{\lambda 1} d\tau_\lambda \text{ mit } F, \text{ so ergibt die Integration von (12)}$$

über den ganzen Bereich $G = F + FG$. Hiernach ist für $F > 1$ das $G < -1$, was wegen (13) nicht sein kann; in dem für F also allein zulässigen Bereich $F < 1$ hätte aber G stets dasselbe Vorzeichen wie F . Nun hat F nach seiner Definition in allen thermodynamischen Zuständen dasselbe Vorzeichen, denn es ändert sich nur \bar{N} und T . Wir wissen aber, daß G bei Gasen positiv, bei Flüssigkeiten negativ ist. Bei Flüssig-

keiten ist also offenbar die Bedingung für den Übergang von (11) auf (12) nicht erfüllt, und es muß auf die unhandlichere Gl. (11) zurückgegangen werden.

§ 3. Schwankungsstatistik bei mehreren Teilchensorten und mehr als drei Koordinaten pro Teilchen

Im Falle von ν -Teilchensorten mit verschiedenen Wechselwirkungsenergien hat man bei einer festen Schwankung der Sorte α an einer Stelle $d\tau_1$ für das dadurch erzeugte (positive oder negative) Schwankungswölkchen der Sorte β die Funktion $g_{\alpha 1}^{\beta \alpha}$. Zunächst ist analog (11)

$$\overline{N^{(\beta)}} + g_{\alpha 1}^{\beta \alpha} = c^{(\beta)} e^{-\frac{1}{kT} \left(\sum_{i=1}^{\nu} \int w_{\alpha \kappa}^{\beta i} \left(\overline{N^{(i)}} + g_{\kappa 1}^{i \alpha} \right) d\tau_{\kappa} + w_{\alpha 1}^{\beta \alpha} \right)}.$$

Wegen

$$\overline{N^{(\beta)}} = c^{(\beta)} e^{-\frac{1}{kT} \sum_i \int w_{\alpha \kappa}^{\beta i} \overline{N^{(i)}} d\tau_{\kappa}}$$

hat man

$$\overline{N^{(\beta)}} + g_{\alpha 1}^{\beta \alpha} = \overline{N^{(\beta)}} e^{-\frac{1}{kT} \left(w_{\alpha 1}^{\beta \alpha} + \sum_i \int w_{\alpha \kappa}^{\beta i} g_{\kappa 1}^{i \alpha} d\tau_{\kappa} \right)}.$$

Wegen $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, \nu$ hat man zunächst ν^2 derartige Gleichungen zur Bestimmung der Funktionen g .

Im Falle zweier Sorten positiv bzw. negativ geladener Teilchen kommt man durch die nötigen Vereinfachungen zu den Grundgleichungen der Debye-Hückelschen¹⁾ Theorie binärer Elektrolyte. Unterscheiden sich nämlich die beiden Sorten nur durch die entgegengesetzte Ladung, so ist

$$g^{++} = g^{--}, \quad g^{+-} = g^{-+}$$

und wir haben die beiden Gleichungen für die Dichte um ein in $d\tau_1$ festgenageltes positives Teilchen

$$\overline{N^{+}} + g_{\alpha 1}^{++} = \overline{N^{+}} e^{-\frac{1}{kT} \left(w_{\alpha 1}^{++} + \int (w_{\alpha \kappa}^{++} g_{\kappa 1}^{++} + w_{\alpha \kappa}^{+-} g_{\kappa 1}^{-+}) d\tau_{\kappa} \right)},$$

$$\overline{N^{-}} + g_{\alpha 1}^{-+} = \overline{N^{-}} e^{-\frac{1}{kT} \left(w_{\alpha 1}^{+-} + \int (w_{\alpha \kappa}^{+-} g_{\kappa 1}^{++} + w_{\alpha \kappa}^{--} g_{\kappa 1}^{--}) d\tau_{\kappa} \right)}.$$

1) P. Debye u. E. Hückel, Phys. Ztschr. **24**, S. 190. 1923, vgl. auch K. F. Herzfeld in Müller-Pouillet's Lehrbuch d. Physik Bd. III. **2**, S. 315. 1925.

Dabei ist $\bar{N}^+ = \bar{N}^-$. Machen wir die weitere Vereinfachung, daß die Teilchen nur durch ihre positive oder negative Ladung und nicht durch andere Kräfte aufeinander wirken, so ist $w_{\lambda\kappa}^{++} = w_{\lambda\kappa}^{--} = -w_{\lambda\kappa}^{+-}$, und wir erhalten

$$\bar{N}^+ + g_{\lambda 1}^{++} = \bar{N}^+ e^{-\frac{1}{kT} [e] \psi_{\lambda 1}}; \quad \bar{N}^+ + g_{\lambda 1}^{-+} = \bar{N}^+ e^{\frac{1}{kT} [e] \psi_{\lambda 1}},$$

wobei $[e]$ die Elementarladung, $\psi_{\lambda 1}$ das elektrische Potential in der Umgebung des positiven Teilchens in $d\tau_{\lambda}$ bedeuten. Für die gesamte Ladungsdichte gilt dann

$$(g_{\lambda 1}^{++} - g_{\lambda 1}^{-+}) [e] = -\frac{\varepsilon \Delta \psi_{\lambda 1}}{4\pi}$$

(ε Dielektrizitätskonstante), also

$$\Delta \psi_{\lambda 1} = -4\pi \frac{\bar{N}^+ [e]}{\varepsilon} \left(e^{-\frac{[e] \psi_{\lambda 1}}{kT}} - e^{\frac{[e] \psi_{\lambda 1}}{kT}} \right).$$

Auch wenn zur Kennzeichnung einer bestimmten Konfiguration $\mu > 3$ Koordinaten pro Teilchen nötig sind, stellt (11) den Schlüssel zur Statistik der Dichteschwankungen dar. Die $d\tau_{\lambda}$ sind dann die u. k. VE des μ -dimensionalen Konfigurationsraums.

Dabei ist zu beachten, daß die $d\tau_{\lambda}$ a priori gleichwahrscheinliche Elemente des Konfigurationsraums sein müssen. Im Gibbsschen Phasenraum kann man die Koordinaten beliebig wählen, wenn sie nur kanonisch sind. Integriert man dann über die Impulse, so bleibt im Exponenten nur die potentielle Energie stehen, und es ergeben sich ganz bestimmte Koordinaten des Konfigurationsraums als gleichwahrscheinlich. Im Molekülkonfigurationsraum sind dies z. B. bei Teilchen mit einer ausgezeichneten Achse (Orientierung ϑ, φ) nicht etwa $x, y, z, \vartheta, \varphi$, sondern $x, y, z, \cos \vartheta, \varphi$.

Die in (11) vorkommende mittlere Dichte im Konfigurationsraum ist in diesem Falle $1/4\pi$ mal der Dichte \bar{N} im gewöhnlichen Raum. Die „Schwarmbildung“ um ein Teilchen ist wieder durch die durch (11) bestimmte Funktion $g_{\kappa\lambda}$ charakterisiert. Für den Fall von Teilchen mit permanenten Momenten würde die Berechnung der Funktion $g_{\kappa\lambda}$ die strenge Lösung des Problems der Assoziation bedeuten, wenn man von De-

formationen der Teilchen durch die Kraftwirkung der Nachbar-
teilchen absehen darf.

Aus (11) sieht man, daß die Trägheit der Teilchen (Masse, Trägheitsmomente) und damit die Änderungsgeschwindigkeit der Konfigurationen auf die Schwarmbildung (Funktion g) ohne Einfluß ist. Überhaupt ist nach der statistischen Mechanik die Änderungsgeschwindigkeit der Konfigurationen ohne Einfluß auf die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Konfigurationen, es sei denn, daß die potentielle Energie zweier Teilchen auch von ihrer Geschwindigkeit abhängt. Daher will uns der gegen die Theorie des molekularen Feldes von Gans¹⁾ erhobene Einwand Debyes²⁾, daß die Trägheit der Molekeln sie hindere, sich auf das „schnell“ wechselnde molekulare Feld einzustellen, nicht stichhaltig erscheinen. Zwischen einem äußeren Feld und dem Molekularfeld besteht da ein grundsätzlicher Unterschied. In einer kanonischen Gesamtheit von Systemen haben bei vorgegebener Konfiguration (und beliebiger Geschwindigkeitsverteilung) der übrigen Teilchen (also vorgegebenem Molekularfeld) die Koordinaten g des hervor-
gehobenen eine nur durch seine potentielle Energie ϵ_q gegen-
über dem Molekularfeld bestimmte und zwar zu $e^{-\frac{\epsilon_q}{kT}}$
proportionale Wahrscheinlichkeit.

Als Anwendungsbeispiel ermitteln wir die Assoziation in einem mäßig verdünnten Gase von punktförmigen Dipolen und nehmen an, daß der Übergang von (11) auf (12) gestattet sei. Die Gleichung (12) lautet dann (im 5-dimensionalen Konfigurationsraum $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z, \cos \vartheta, \varphi$)

$$g_{\lambda 1} = -\lambda v_{\lambda 1} - \lambda \int v_{\lambda n} g_{n 1} d\tau_n$$

mit $\lambda = \frac{\bar{N} m^2}{4\pi k T}$ (m Dipolmoment, $\bar{N}/4\pi$ Anzahl-dichte im Konfigurationsraum) und

$$v_{\lambda n} = - \sum_i \sum_j e_i^\lambda \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{1}{r_{\lambda n}} e_j^n, \quad (i, j = 1, 2, 3),$$

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 50. S. 163. 1916.

2) P. Debye, Handbuch d. Radiologie (Marx) Bd. 6. S. 624. 1925.

wobei e_i^λ die i -te kartesische Komponente des der Stelle λ entsprechenden Einheitsvektors bedeutet und die Ableitungen entweder nur bei λ oder nur bei κ zu bilden sind.

Dann gilt unter Voraussetzung der Konvergenz

$$\begin{aligned} g_{\lambda 1} &= -\lambda v_{\lambda 1} + \lambda^2 \int v_{\lambda \kappa} v_{\kappa 1} d\tau_\kappa - \lambda^3 \iint v_{\lambda \kappa} v_{\kappa \mu} v_{\mu 1} d\tau_\kappa d\tau_\mu + \dots \\ (16) \quad &= -\lambda v_{\lambda 1}^{(1)} + \lambda^2 v_{\lambda 1}^{(2)} - \lambda^3 v_{\lambda 1}^{(3)} + \dots, \end{aligned}$$

wobei

$$v_{\lambda 1}^{(n+1)} = \int v_{\lambda \kappa}^{(n)} v_{\kappa 1} d\tau_\kappa \quad \text{und} \quad v_{\lambda 1}^{(1)} = v_{\lambda 1}.$$

Für $d\tau_1$ sei $\vartheta = 0$, $x_1 = x_2 = x_3 = 0$, dann haben wir

$$\begin{aligned} v_{\lambda 1}^{(2)} &= \sum_i \sum_j \sum_l \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} \int e_i^\lambda \frac{\partial^2 \frac{1}{r_{\lambda \kappa}}}{\partial x_i \partial x_j} e_j^\kappa e_l^\kappa \frac{\partial^2 \frac{1}{r_{\kappa 1}}}{\partial x_l \partial z} \\ &\quad \cdot e_z^1 dx_1 dx_2 dx_3 d(\cos \vartheta) d\varphi \quad (i, j, l = 1, 2, 3). \end{aligned}$$

Integration über die Winkel liefert Null, wenn $j \neq l$, dagegen $4\pi/3$, wenn $j = l$, also

$$v_{\lambda 1}^{(2)} = \frac{4\pi}{3} \sum_i \sum_l \int_{-\infty}^{\infty} \int e_i^\lambda \frac{\partial^2 \frac{1}{r_{\lambda \kappa}}}{\partial x_i \partial x_l} \frac{\partial^2 \frac{1}{r_{\kappa 1}}}{\partial x_l \partial z} e_z^1 dx_1 dx_2 dx_3.$$

Wir schließen zunächst die Punkte λ und 1 durch kleine Kugeln vom Radius ϱ von der Integration aus, setzen

$$\left(e_i^\lambda, \text{grad}^\kappa \frac{1}{r_{\lambda \kappa}} \right) = \varphi, \quad e_z^1 \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r_{\kappa 1}} = \psi$$

und formen das Integral gemäß

$$\int (\text{grad } \varphi, \text{grad } \psi) d\tau = \int \psi \text{grad}_n \varphi d\sigma - \int \psi \Delta \varphi d\tau$$

um. (Normale n nach außen.) Wegen $\Delta \varphi = 0$ verschwindet das Raumintegral. Ferner geht $\int d\sigma \rightarrow 0$ bei $\varrho \rightarrow 0$; denn

dies Integral ist Null für $\psi = \text{const.}$ Es bleibt also nur das Oberflächenintegral über die kleine Kugel um den Punkt 1 .

Wegen $\text{grad}_{-e} \varphi = -\text{grad}_e \varphi = -\left(\frac{x}{\varrho} \text{grad}_z \varphi + \dots\right)$ erhalten wir also

$$\begin{aligned}
 v_{\lambda 1}^{(2)} = & \frac{4\pi}{3} e_z^1 \int_1 \frac{z}{\varrho^3} \frac{d\sigma}{r_{\lambda 1}^5} \left[\frac{x}{\varrho} \left(e_x^1 (3x^2 - 6xx_\lambda + 3x_\lambda^2 - r_{\lambda 1}^2) \right. \right. \\
 & + e_y^1 3(x - x_\lambda)(y - y_\lambda) + e_z^1 3(x - x_\lambda)(z - z_\lambda) \\
 & + \frac{y}{\varrho} \left(e_x^1 3(x - x_\lambda)(y - y_\lambda) + e_y^1 (3y^2 - 6yy_\lambda + 3y_\lambda^2 - r_{\lambda 1}^2) \right. \\
 & \quad \left. \left. + e_z^1 3(y - y_\lambda)(z - z_\lambda) \right) \right. \\
 & + \frac{z}{\varrho} \left(e_x^1 3(x - x_\lambda)(z - z_\lambda) + e_y^1 3(y - y_\lambda)(z - z_\lambda) \right. \\
 & \quad \left. \left. + e_z^1 (3z^2 - 6zz_\lambda + 3z_\lambda^2 - r_{\lambda 1}^2) \right) \right].
 \end{aligned}$$

Bei kleinem ϱ geht $r_{\lambda 1} \rightarrow r_{\lambda 1}$. Dann folgt

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} v_{\lambda 1}^{(2)} &= \frac{4\pi}{3} e_z^1 \frac{1}{\varrho^4} \int_1 \frac{d\sigma z^3}{r_{\lambda 1}^5} \\ &\cdot \left(e_x^1 3x_\lambda z_\lambda + e_y^1 3y_\lambda z_\lambda + e_z^1 (3z_\lambda^2 - r_{\lambda 1}^2) + e_z^1 3\varrho^2 \right) \end{aligned} \right.$$

und für $\varrho \rightarrow 0$

$$v_{\lambda 1}^{(2)} = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \sum_i e_i^1 \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial z} \frac{1}{r_{\lambda 1}} e_z^1 = - \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 v_{\lambda 1}.$$

Also ist $v_{\lambda 1}^{(n+1)} = - \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 v_{\lambda 1}^{(n)}$, daher wegen (16)

$$g_{\lambda 1} = \frac{-\lambda v_{\lambda 1}}{1 - \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \lambda}.$$

Bedingung für die Konvergenz von (16) ist also $\left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \lambda < 1$. Mit

$$\bar{N}(0^\circ, 760 \text{ mm Hg}) = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}, \quad k = 1,37 \cdot 10^{-16} \text{ erg grad}^{-1},$$

$$m = 10^{-18} \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}, \quad T = 273^\circ$$

ergibt sich $\frac{16\pi^2 \lambda}{9} \approx 10^{-3}$. Bei weggelassenem Nenner ist das Resultat das der sogenannten „schwach komprimierten Gase“, bei dem nur die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen berücksichtigt wird.

Ist in $d\tau_1$, also an bestimmter Stelle des Raumes mit bestimmter Orientierung ein Dipol, so herrscht in $d\tau_1$ die

mittlere Dichte $\frac{\bar{N}}{4\pi} + g_{11}$. In unserem Falle gibt es nun keine räumliche Schwarmbildung; denn g_{11} über die Winkel integriert, gibt Null. Wohl aber sind diejenigen Orientierungen der Nachbartheilchen am wahrscheinlichsten, denen die kleinste potentielle Energie gegenüber dem hervorgehobenen Dipol in $d\tau_1$ entspricht.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die auf mehrere Teilchensorten und mehr als drei Koordinaten pro Teilchen erweiterte Methode bei Kenntnis der Wechselwirkungen unter den Teilchen durch Berechnung der Funktion g eine exakte Grundlegung der Theorie der Elektrolyte und der Assoziation gestattet.

§ 4. Schwankungsgeschwindigkeit

Nachdem wir in § 2 eine allgemeine Methode für die räumliche Statistik der Dichteschwankungen gewonnen haben, wird es angebracht sein, auch auf den zeitlichen Verlauf der Schwankungen etwas näher einzugehen und zwar im speziellen Fall eines gegen das Gesamtvolumen kleinen Gasteilvolumens ΔV von einer gewissen noch festzulegenden Mindestgröße. Wir wollen die Wahrscheinlichkeiten für die „Schwankungsübergänge“ aufstellen, d. h. für den Übergang einer Anzahlschwankung τ in eine andere ϑ während der Zeit Δt . Es handelt sich also um ein Pendant zu der bekannten Betrachtung von Smoluchowski.¹⁾ Er verwendete die Newtonsche Formel für die Wahrscheinlichkeiten der Schwankungen. Bei uns sei die Normalanzahl $N \Delta V = \nu$ in ΔV sehr groß gegen 1, dann geht also die Newtonsche Formel in das Gauss'sche Fehlergesetz über. Wir beschränken uns auch auf ideale Gase. Die Wände von ΔV dürfen zum Teil undurchdringlich sein. Für das m. ASQu. ist das nach dem bisherigen ohne Bedeutung; nicht aber für die Schwankungsgeschwindigkeit, wie wir sehen werden. Ist die Zahl der während Δt durchschnittlich durch die gesamte offene Oberfläche F in ΔV eintretenden Teilchen a , die in ΔV enthaltene Normalanzahl ν , so sei

$$1 \ll a \ll \nu.$$

1) M. v. Smoluchowski, Phys. Ztschr. 16. S. 323. 1915 u. 17. S. 562. 1916; vgl. auch R. Fürth, Hdb. d. Physik (Geiger-Scheel), Bd. IV. S. 283. 1929.

Dann gilt bekanntlich für die Wahrscheinlichkeiten $w(\tau)$ der verschiedenen Anzahlschwankungen τ

$$(18) \quad w(\tau) d\tau = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}} e^{-\frac{\tau^2}{2\nu}} d\tau.$$

Zu einer bestimmten Zeit enthalte ΔV gerade $\nu + \tau$ -Teilchen und wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit $\Omega(\tau, \vartheta)$, daß nach Ablauf der Zeit Δt die Anzahl $\nu + \vartheta$ beträgt. Die Zahl der während Δt durch die gesamte offene Oberfläche F in ΔV eintretenden Teilchen ist nach dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz

$$a = F \Delta t N \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} \int_0^\infty \xi e^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} d\xi = c \Delta t \cdot \nu,$$

wenn zur Abkürzung

$$\frac{F}{\Delta V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = c$$

gesetzt wird.

Die Schwankung α um die Zahl a hat „normale Dispersion“. Das zeigen wir folgendermaßen: Für jedes $d\tau_x$ außerhalb ΔV existiert eine „Beitragswahrscheinlichkeit“ p_x , zu der Zahl der während Δt eintretenden Teilchen den Beitrag 1 zu liefern. p_x ist das Produkt der Wahrscheinlichkeit, daß in $d\tau_x$ zu Beginn von Δt ein Teilchen vorhanden ist und der Wahrscheinlichkeit, daß dies Teilchen während Δt in ΔV eintritt. Die $d\tau_x$ liefern ihre Beiträge unabhängig voneinander. Offenbar ist p_x der mittlere Beitrag von $d\tau_x$ und $\sum p_x = a$. Dann ist nach einem bekannten Satz von Markoff¹⁾ über die Summe unabhängiger Größen die Wahrscheinlichkeit, daß in Δt nicht a -, sondern $a + \alpha$ -Teilchen in ΔV eintreten,

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi A}} e^{-\frac{\alpha^2}{2A}},$$

wobei A die Summe der zu den einzelnen $d\tau_x$ gehörigen mittleren Beitragsschwankungsquadrate bedeutet. Das mittlere Beitragsschwankungsquadrat von $d\tau_x$ berechnet sich nun analog wie bei (3) zu $(1 - p_x)^2 p_x + p_x^2 (1 - p_x) = (1 - p_x) p_x \approx p_x$, da

1) A. A. Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig und Berlin, 1912. §§ 16 und 33.

die $d\tau_*$ äußerst klein sind. Also ist $A = a$, was wir zeigen wollten. Daher gilt für α das Verteilungsgesetz

$$\omega(\alpha) d\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} e^{-\frac{\alpha^2}{2a}} d\alpha.$$

Die Zahl der durchschnittlich während unseres Δt austretenden Teilchen ist $b = c \Delta t (\nu + \tau)$. Für die Schwankung β um b gilt entsprechend

$$\omega(\beta) d\beta = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} e^{-\frac{\beta^2}{2b}} d\beta.$$

Der geforderte Anzahlenwuchs ist $\vartheta - \tau$. Für die hierzu geeigneten α und β muß also gelten

$$a + \alpha - b - \beta = \vartheta - \tau.$$

Nun ergibt sich wegen $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-px^2 + 2qx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{p}} e^{\frac{q^2}{p}}$

$$\begin{aligned} \Omega(\tau, \vartheta) d\vartheta &= \frac{1}{\sqrt{2\pi a} \sqrt{2\pi b}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha^2}{2a} - \frac{(\vartheta - \tau - \alpha + b - \alpha)^2}{2b}} d\alpha d\vartheta \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi(a+b)}} e^{-\frac{(\vartheta - \tau + b - a)^2}{2(a+b)}}. \end{aligned}$$

Für a und b setzen wir die oben angegebenen Werte ein. τ wird gegen ν vernachlässigt und es folgt als Verteilungsgesetz der „Schwankungsübergänge“

$$(19) \quad \Omega(\tau, \vartheta) d\vartheta = \frac{1}{\sqrt{4\pi c \Delta t \nu}} e^{-\frac{(\vartheta - \tau + c \Delta t \nu)^2}{4c \Delta t \nu}} d\vartheta.$$

Im Gleichgewicht gilt die Beziehung

$$w(\tau) \Omega(\tau, \vartheta) = w(\vartheta) \Omega(\vartheta, \tau),$$

also z. B.

$$(20) \quad w(\tau) d\tau = w(0) \frac{\Omega(0, \tau)}{\Omega(\tau, 0)} d\tau.$$

Einsetzen von (19) in (20) ergibt wegen $c \Delta t \ll 1$ in Übereinstimmung mit (18)

$$w(\tau) d\tau = w(0) e^{-\frac{\tau^2}{2\nu}} d\tau.$$

Nach (19) ist also die Schwankungsgeschwindigkeit

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{\bar{\sigma} - \tau}{\Delta t} = -c\tau = -\frac{F}{\Delta V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \tau.$$

Ist $\tau \geq 0$, so ist die rechte Seite dieser Gleichung ≤ 0 und somit $\bar{\sigma} \leq \tau$, d. h. die Schwankung ist nach Ablauf der Zeit Δt ihrem absoluten Wert nach im allgemeinen kleiner geworden. Man erkennt also wieder die bekannte, eine phänomenologische Thermodynamik ermöglichende Tendenz jeder Schwankung, alsbald zu verschwinden, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die proportional dem offenen Teil F der Oberfläche von ΔV ist.

§ 5. Die Dichteschwankungen in Flüssigkeiten

So lange man Gl. (11) nicht direkt als Ausgangspunkt benutzen will, muß man versuchen, sich auf andere Weise ein Bild davon zu machen, wie bei Flüssigkeiten ein negatives G (§ 2) zustande kommt. Es liegt nahe, die starken Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen bei kurzen Entfernungen dafür verantwortlich zu machen. Wir betrachten zunächst ein von vollkommen elastischen, harten Kugeln ohne sonstige Wechselwirkungen gebildetes System. Für $r_{\kappa\lambda} < S$ (Teilchendurchmesser) ist jedenfalls $p_{\kappa}(1_{\lambda}) = 0$. Damit ergibt sich nach (6) für $r_{\kappa\lambda} < S$ der Wert $\overline{\sigma_{\kappa}\sigma_{\lambda}} = -N^2$. Setzen wir versuchsweise $\overline{\sigma_{\kappa}\sigma_{\lambda}} = 0$ für $r_{\kappa\lambda} > S$, was bei dünner Aussaat der Kugeln sicher zutrifft, so ist nach (13)

$$\left(\int \sigma_{\kappa} d\tau_{\kappa}\right)^2 = \left(1 - N \frac{4\pi}{3} S^3\right) N \Delta V.$$

G ist also negativ. Für dichtere Saat kann aber die Annahme $\overline{\sigma_{\kappa}\sigma_{\lambda}} = 0$ für $r_{\kappa\lambda} > S$ nicht richtig bleiben; denn dann würde das G bald < -1 werden; bei dichtester Kugelpackung ist nämlich $N(S\sqrt{2})^3 = 4$, also $N \frac{4\pi}{3} S^3 = \sqrt{2} \frac{4\pi}{3} = 5,9$. Also muß $\overline{\sigma_{\kappa}\sigma_{\lambda}}$ besonders bei dichterer Saat für $r_{\kappa\lambda} > S$ positive Werte annehmen, was zunächst etwas sonderbar erscheint. Die Reichweite R , für die es aber endgültig verschwindet, kann nicht groß sein; schon bei einer Packung, die sich von der dichtesten noch wenig unterscheidet, wird die geometrische Wahrscheinlichkeit, von einem Teilchenmittelpunkt aus in einer

bestimmten Entfernung in einem u. k. VE. $d\tau$ einen Teilchenmittelpunkt zu finden, schon für eine Entfernung R von wenigen Teilchendurchmessern nahezu konstant (d. h. normale Dichte) und infolgedessen dann $\overline{\sigma_\kappa \sigma_\lambda} = 0$, also $g_{\kappa\lambda} = 0$. Es leuchtet ein, daß der Ausdruck $1 + G$ in (13) bei Flüssigkeiten einen echten Bruch ergeben wird. Der Bruch wird um so kleiner, je dichter die Kugeln gelagert sind, und muß bei dichtester Kugelpackung verschwinden. Leider stößt die Berechnung der geometrischen Wahrscheinlichkeiten im dreidimensionalen Fall auf Schwierigkeiten.

Daß trotz des Fehlens von Wechselwirkungen für $r_{\kappa\lambda} > S$ noch ein von Null verschiedenes $\overline{\sigma_\kappa \sigma_\lambda}$ zu erwarten ist, wird aber einleuchten bei Betrachtung eines eindimensionalen Gasmodells mit nicht punktförmigen starren Teilchen, bei dem wir alle erforderlichen Wahrscheinlichkeiten bestimmen können.

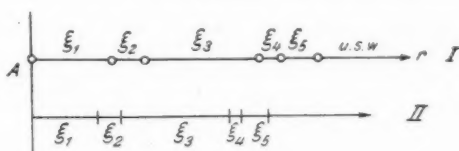


Fig. 1

Ihre Ermittlung geschieht durch einen Kunstgriff. Zunächst nageln wir gemäß einer in § 1 gemachten Bemerkung an einer Stelle ein Teilchen fest. Dies Teilchen A sei der Anfang eines den Teilchen zur Verfügung stehenden „Kastens“ von der Länge L . Wir zeichnen (Fig. 1) statt der linearen Teilchen Kreise, weil sie so am besten zu erkennen sind (Modell I).

Die ξ sind die leeren Zwischenstücke. Modell II entstehe aus I, wenn die Zwischenstücke ξ nach Herausnahme der Teilchen nach A hin „aufrücken“. Die Länge des Kastens II ist $L' = L(1 - NS)$, wenn S die Teilchenlänge, N die mittlere Anzahldichte bedeuten. Statt der Teilchen haben wir also hier Punkte. Wir numerieren die Teilchen in Modell I, die Punkte in Modell II und betrachten außer dem Fall, daß die Individuen ihre Reihenfolge vertauschen können, was wir mit $I m$ und $II m$ bezeichnen (d. h. mit Vertauschungen), auch den Fall, daß sie es nicht können, was wir mit $I 0$ und $II 0$ be-

zeichnen (ohne Vertauschungen). Dann ist die mathematische Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Systems der Werte von $\xi_1, \xi_1 + \xi_2, \xi_1 + \xi_2 + \xi_3$ usw. in $I m, I 0, II m, II 0$ dieselbe. $W(r)dr$ sei die Wahrscheinlichkeit, daß in $I m$ der Mittelpunkt eines Teilchens zwischen r und $r + dr$ liegt. $W_*(r)dr$ sei die Wahrscheinlichkeit, daß in $I m$ ein Teilchen zwischen r und $r + dr$ und $x - 1$ vorher (zwischen ihm und A) liegen. Die Höchstzahl $n - 1$ der Teilchen, die vorher liegen können, ist von r abhängig. Es gilt $W(r)dr = \sum_1^n W_*(r)dr$. Nun ist

$W_*(r)dr$ gleich der Wahrscheinlichkeit in $I 0$, daß das Teilchen Nr. x zwischen r und $r + dr$ liegt. Das ist aber sowohl in $I 0$ als auch in $II 0$ gleich der Wahrscheinlichkeit, daß $\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_x$ zwischen $r - xS$ und $r - xS + dr$ liegt. Das ist gleich der Wahrscheinlichkeit in $II 0$, daß die Koordinate des Punktes Nr. x zwischen $r - xS$ und $r - xS + dr$ liegt, und das ist schließlich gleich der Wahrscheinlichkeit, daß in IIm die Koordinate eines Punktes zwischen $r - xS$ und $r - xS + dr$ und $x - 1$ Punkte vorher liegen. Diese letzte Wahrscheinlichkeit ist aber

$$W_*(r)dr = \left(1 - \frac{r - xS}{L}\right)^{LN - x} \left(\frac{r - xS}{L}\right)^{x-1} \binom{LN-1}{x-1} \frac{LN}{L} dr.$$

Nämlich: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmter Punkt in dr liegt, ist dr/L ; daß irgendeiner der LN -Punkte darin liegt, LN -mal so groß. Die Wahrscheinlichkeit, daß von den übrigbleibenden $LN - 1$ -Punkten irgendwelche $x - 1$ vom Anfangspunkt gerechnet vor dr und die übrigen $LN - x$ hinter dr liegen, ist, da die Strecke von A bis dr in IIm die Länge $r - xS$ hat, nach der Newtonschen Formel

$$\binom{LN-1}{x-1} \left(\frac{r - xS}{L}\right)^{x-1} \left(1 - \frac{r - xS}{L}\right)^{LN-x}.$$

Das Maximum von $W_*(r)$ liegt bei $r - S = \frac{x-1}{N}$. Die wahrscheinlichste Verteilung in $I 0$ ist also: Nr. 1 berührt A , die weiteren Teilchen liegen in Abständen $\frac{x-1}{N}$ von Nr. 1. Wir nehmen nun $NL \gg x$ an, das ergibt

$$W_*(r)dr = e^{-(r-xS)\frac{N}{1-NS}} \left[(r-xS) \frac{N}{1-NS} \right]^{x-1} \frac{1}{(x-1)!} \frac{N}{1-NS} dr.$$

Natürlich ist $\int_{\infty S}^{\infty} W_{\kappa}(r) dr = 1$. Falls $S \rightarrow 0$, wird

$$W_{\kappa}(r) = e^{-rN} \frac{(rN)^{\kappa-1}}{(\kappa-1)!} N \quad \text{und} \quad W(r) = \sum_1^{\infty} W_{\kappa}(r) = N.$$

In Fig. 2 und 2a haben wir den Fall $N = 1$, $S = \frac{1}{2}$ behandelt, wo also die Teilchen schon ziemlich dicht liegen. Man sieht, wie $g(r) = W(r) - 1$ [Formel (6)] bei $r > S$ positive

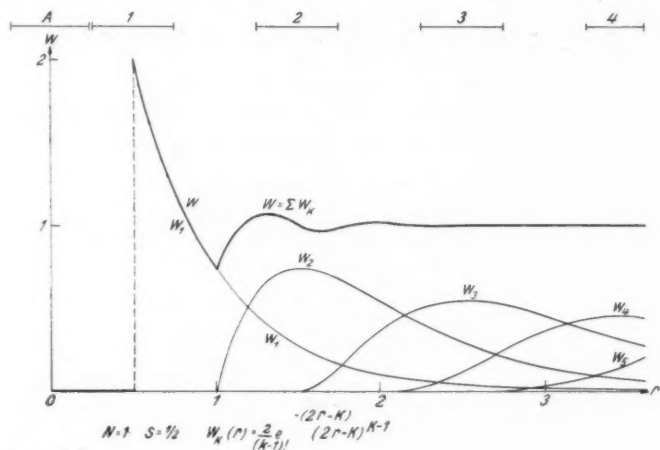


Fig. 2

und negative Werte annimmt, wobei die positiven im Übergewicht sind, und daß $g(r)$ sehr schnell endgültig zu Null wird, daß also die Reichweite der Korrelation sehr klein ist. Die merkwürdige Erscheinung, daß W für r etwas größer als $\frac{1}{2}$ so weit über dem bei großem r geltenden Normalwert 1 liegt, daß also am Rande des „Kastens“ eine Anhäufung der Teilchen auftritt, ist bekanntlich¹⁾ darauf zurückzuführen, daß angesichts des in 0 festgenagelten Teilchens im Intervall $0 < r < \frac{1}{2}$ kein Teilchenmittelpunkt liegen kann. Daher ist

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie II, S. 7–9.

die Wahrscheinlichkeit, daß die Stellen mit einem r etwas größer als $\frac{1}{2}$ in die „Deckungsintervalle“ von Teilchen fallen, kleiner als bei größerem r . Der „verfügbare Raum“ ist an diesen Stellen also größer.

In Fig. 2a ist die auf beiden Seiten eines im Innern des Kastens befindlichen Teilchens herrschende mittlere „Verdichtungswolke“ $g(r)$ gezeichnet. Man sieht aus der Figur, die für dieses numerisch willkürlich herausgegriffene Beispiel gilt, daß

$\int_{-\infty}^{\infty} g(r) dr = G < 0$ ist. Analoges gilt offenbar im dreidimensionalen Fall starrer Kugeln, was die relative Kleinheit der

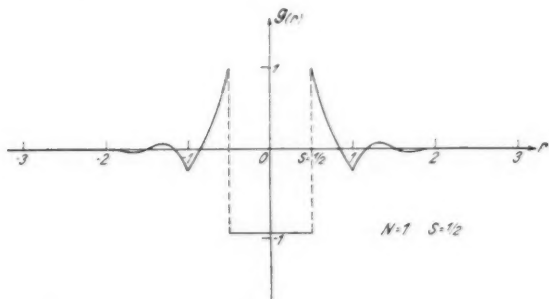


Fig. 2a

Dichteschwankungen und der Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten verständlich macht.

§ 6. Zur molekularen Theorie der Lichtzerstreuung

Bei Gasen ist eine molekulare Theorie der Lichtzerstreuung ohne weiteres möglich, da die einzelnen Teilchen als voneinander unabhängig angesehen werden können. Bei Flüssigkeiten ist das wegen der Nähe der Teilchen nicht mehr zulässig, und man hat deshalb bisher nur schwankungstheoretisch an das Problem herankommen können.¹⁾ Da nun die Methode von §§ 1 und 2 eine Berücksichtigung der Korrelationen bei der Lokalisierung der Teilchen gestattet, können wir jetzt auch

1) Vgl. R. Gans, *Ztschr. f. Phys.* **17**, S. 353. § 2. 1923.

eine für Flüssigkeiten gültige molekulartheoretische Intensitätsformel angeben. Zu diesem Zwecke bedarf das Verfahren von W. Bothe¹⁾ nur einer kleinen Erweiterung. Bothe faßt die von einem $d\tau$ möglicherweise im Aufpunkt P hervorgerufene Feldstärke als Elementarfehler mit der Wahrscheinlichkeit $N d\tau$ auf. Wir lassen nun seine Annahme fallen, daß die „Elementarfehlerquellen“ $d\tau$ unabhängig voneinander sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß von $d\tau_\kappa$ und $d\tau_\lambda$ gleichzeitig Feldstärken in P hervorgerufen werden, ist nicht mehr $N^2 d\tau^2$, sondern $N d\tau(N + g_{\kappa\lambda}) d\tau$.

Wir fassen jede Verteilung der Teilchen auf die $d\tau_\kappa$ als eine Schwankung auf, die sich einem vollkommen gleichmäßigen Untergrund überlagert und im Mittel Null ist. Das von einem Molekül in $d\tau_\kappa$ im Aufpunkt P hervorgerufene Feld sei e_κ . Die gesamte in P erregte Feldstärke ist dann (der Einfachheit halber sei das Tyndalllicht vollkommen polarisiert) $\int_{\Delta V} e_\kappa \sigma_\kappa d\tau_\kappa$,

da der Untergrund bekanntlich nichts beiträgt, und das über alle möglichen Konfigurationen gemittelte Quadrat der Feldstärke

$$\int_{\Delta V} e_\kappa^2 \overline{\sigma_\kappa^2} d\tau_\kappa^2 + \int_{\Delta V} \int_{\Delta V} e_\kappa e_\lambda \overline{\sigma_\kappa \sigma_\lambda} d\tau_\kappa d\tau_\lambda.$$

Für $r_{\kappa\lambda}$ unterhalb einer Grenze $R \ll$ Wellenlänge ist jedenfalls $e_\kappa \approx e_\lambda$. Wir stellen die Bedingung

(21) Reichweite von $\overline{\sigma_\kappa \sigma_\lambda}$ kleiner als R .

Dann wird die Intensität proportional

$$\int_{\Delta V} e_\kappa^2 \left(\overline{\sigma_\kappa^2} d\tau_\kappa + \int_0^\infty \overline{\sigma_\kappa \sigma_\lambda} d\tau_\lambda \right) d\tau_\kappa = N(1 + G) \int_{\Delta V} e_\kappa^2 d\tau_\kappa,$$

letzteres wegen (7) und (13). Die Bedingung (21) ist bei sichtbarem Licht stets erfüllt außer in nächster Nähe des kritischen Punktes, wo die Reichweite von $\overline{\sigma_\kappa \sigma_\lambda}$ stark anwächst. Dann ist die Ornstein-Zernikesche²⁾ verallgemeinerte Lichtzerstreuungsformel heranzuziehen, auf die einzugehen sich hier

1) W. Bothe, Ann. d. Phys. **64**, S. 705 ff. 1921.

2) L. S. Ornstein u. F. Zernike, Phys. Ztschr. **27**, S. 761. 1926.

erübrigt. Bei Erfüllung von (21) haben wir also nur die Formel der bisherigen molekularen Theorie¹⁾ mit $(1 + G)$ zu multiplizieren. Tun wir das (Depolarisation nach Voraussetzung Null), so erhalten wir die auch für Flüssigkeiten gültige Formel

$$J = \frac{\pi^2 \Delta V}{2\lambda^4 r^2} \frac{1 + G}{N} (\nu^2 - 1)^2 J_0 \quad (\nu \text{ Brechungsindex})$$

Beobachtung senkrecht zum einfallenden natürlichen Licht. Falls man nicht $1 + G$ nach § 2 berechnen will, ersetze man es nach (15).

Dabei sind die Momente aller Teilchen als gleich angenommen. Das ist, genau genommen, nicht zutreffend. Die Nachbarpartikel werden infolge der Unregelmäßigkeit der Konfigurationen in dem hervorgehobenen durch ihr „Molekularfeld“ Momentschwankungen verursachen. Eine Berechnung des mittleren Molekularfeldquadrats gab Gans²⁾ 1923. Diese Berechnung glaubt Rocard in seinem Beitrag zu dem Cabanneschen³⁾ Werk über Lichtzerstreuung verbessert zu haben, wovon wir aber nicht überzeugt sind.

In die Formel für die Intensität des zerstreuten Lichtes führt Rocard⁴⁾ an Stelle der isothermen Kompressibilität β einen Ersatzfaktor $\beta' = \beta(1 - F)$ ein [C, S. 230 Formel (99)], wobei $1 - F = \frac{1}{1 + G}$ (Schluß unseres § 2). Das hat Cabannes bereits ausführlich zurückgewiesen (C, S. 226—234). Nach (15) ergibt sich $\beta' = \frac{1}{NkT}$. Rocard erhält also die nur für ideale Gase richtige Rayleighsche Zerstreuungsformel, was er selber kaum beabsichtigt haben wird.

Bezeichnet man das mittlere Moment eines Teilchens mit $p = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \frac{Z}{N}$ (Z äußeres Feld), so ist nach Rocard [C, Formel (128)] der „Heterogenitätsanteil“ $\overline{A^2}$ des mittleren Molekularfeldquadrats

$$\overline{A^2} = h_x^2 + h_y^2 + h_z^2 = \frac{10}{3} h_x^2 = \frac{8\pi N p^2}{3\sigma^3} \cdot 0,52 N k T \beta'.$$

1) R. Gans, Handbuch d. Exper. Phys. (Wien-Harms) 19. S. 386. 1928. Formel (20). Im Nenner steht versehentlich „18“ statt „2“.

2) R. Gans, Ztschr. f. Phys. 17. S. 353. 1923. Formel (18).

3) J. Cabannes, La diffusion de la lumière. (Conférences-Rapports.) Paris 1929. Zitiert als C.

4) Y. Rocard, Ann. de physique 10. S. 168. 1928.

(σ Teilchendurchmesser.) Untersuchen wir den Faktor $0,52 N k T \beta'$, um den sich dieser Ausdruck von dem bei Gans¹⁾ unterscheidet. Der Faktor $0,52$ entspringt aus dem Glauben, daß das m. ASQu. in einem Teilvolumen ΔV (C, S. 275, Fig. 51) kleiner werden soll, wenn die Wände von ΔV für die Teilchen zum Teil undurchdringlich gemacht werden. Bekanntlich ist aber das m. ASQu. in einem ΔV von dem Grade seiner Zugänglichkeit unabhängig — es darf nur nicht unzugänglich sein (vgl. § 4). Der Faktor $N k T \beta'$ ist dadurch definiert, daß $N k T \beta' N \Delta V$ das m. ASQu. für eine Kugelschale ist mit dem inneren Radius σ und der Durchschnittsbesetzung $N \Delta V = 14$, wobei Innen- und Außenwand der Schale für Teilchen passierbar sind. Eine Berechnung dieses m. ASQu. gibt aber Rocard nirgends. Schließlich summiert Rocard die Quadrate der von den einzelnen Teilchen à conto des Molekularfeldes im Aufpunkt P erregten Dipolfelder (C, S. 276 oben). Dieses „Rayleigsche“ Vorgehen ist aber nicht gerechtfertigt; denn es führt nur bei idealen Gasen zur richtigen Gesamtintensität.

Wir können also in Rocards Überlegungen trotz seiner entgegengesetzten Ansicht (C, S. 281, Nr. 13) keine Verbesserung der Berechnung des mittleren Molekularfeldquadrats von Gans erblicken.

§ 7. Dichte und Dielektrizitätskonstante

Zwischen der Anzahldichte \bar{N} von Molekeln ohne permanente Dipole und der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Mediums besteht bekanntlich die sogenannte Lorentz-Lorenzsche Gleichung

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \bar{N} g,$$

wobei g die Polarisierbarkeit einer Molekel bedeutet.

Es ist von Interesse, zu sehen, ob diese Beziehung auch bei Berücksichtigung der „Schwarmbildung“ erhalten bleibt. Zur Untersuchung dieser Frage betrachten wir die mittlere Dichte der Teilchenmittelpunkte als Funktion der Entfernung r von einem Punkt P . Greife ich P ganz willkürlich heraus, so herrscht in allen Entfernungen von P im Mittel die Normaldichte und die mittlere Feldstärke in P ist die makroskopische

1) Vgl. Fußnote 2, S. 230.

Feldstärke E , die die z -Richtung habe. Greife ich dagegen den Punkt P so heraus, daß er mit dem Mittelpunkt eines Teilchens zusammenfällt, so herrscht ringsum im Mittel die Dichte $\bar{N} + g(r)$. (Vgl. das anschauliche Bild des Übereinanderphotographierens von § 1 Ende.) Wir betrachten die Molekeln etwa als starre Kugeln, die einander auf kurze Entfernungen etwas anziehen (Fig. 3). In der Kugel um P mit dem Radius S (Molekeldurchmesser), die wir mit Bereich I bezeichnen wollen, ist die Anzahldichte der Teilchenmittelpunkte Null ($g(r) = -\bar{N}$), im Bereich II ($r > S$) ist $g(r)$ positiv.

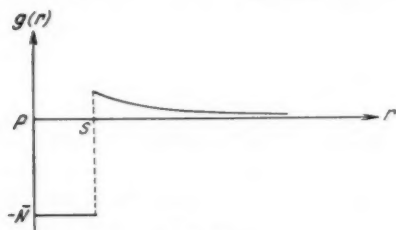


Fig. 3

Die auf das Teilchen mit dem Mittelpunkt in P wirkende erregende Kraft \mathfrak{E} ist von \mathfrak{E} verschieden infolge der in den Bereichen I und II vorhandenen Dichteabweichungen der polarisierten Teilchen. Bezeichnen wir die an \mathfrak{E} deswegen anzubringenden Korrekturen mit K_I und K_{II} , so ist also

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + K_I + K_{II}.$$

Zur Bestimmung von K_I überlegen wir, daß eine im Zustand homogener Polarisierung \mathfrak{P}_0 befindliche Kugel von beliebigem Radius in ihrem Innern ein homogenes Feld $-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}_0$ erzeugt.

K_I ist also $\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}_0$. Ferner gilt¹⁾

$$K_{II} = -\text{grad}_A \int_{II} \left(\mathfrak{P}_q - \mathfrak{P}_0, \text{grad}_q \frac{1}{R} \right) d\xi d\eta d\zeta;$$

dabei bedeutet R die Entfernung des in I gelegenen Aufpunkts A mit den Koordinaten $(x y z)$ von dem Quellpunkt q

1) Vgl. R. Gans, Götting. Nachr. math.-phys. Klasse 1910, S. 233 ff.

mit den Koordinaten $(\xi \eta \zeta)$; $\text{grad}_q \frac{1}{R}$ ist der Vektor mit den Komponenten $\frac{\partial}{\partial \xi} \frac{1}{R}, \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{1}{R}, \frac{\partial}{\partial \zeta} \frac{1}{R}$. Im Mittel haben alle erregenden Teilchen das gleiche in die z -Richtung fallende Moment. $\mathfrak{P}_q - \mathfrak{P}_0$ liegt also in der z -Richtung und ist eine Funktion von r allein, und wir erhalten

$$\begin{aligned} K_{II} &= - \text{grad}_A \int_{II} |\mathfrak{P}_q - \mathfrak{P}_0| \frac{\partial}{\partial \zeta} \frac{1}{R} d\xi d\eta d\zeta \\ &= \text{grad}_A \int_{II} |\mathfrak{P}_q - \mathfrak{P}_0| \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{R} d\xi d\eta d\zeta. \end{aligned}$$

Da $\mathfrak{P}_q - \mathfrak{P}_0$ von der Koordinate z des Aufpunktes unabhängig ist, können wir weiter schreiben

$$K_{II} = \text{grad}_A \frac{\partial}{\partial z} \int_{II} \frac{\mathfrak{P}_q - \mathfrak{P}_0}{R} d\xi d\eta d\zeta = 0,$$

da das Integral als das Potential einer in II gelegenen Masse mit nur von r abhängiger Dichte auf einen in I gelegenen Aufpunkt gedeutet werden kann. Wir haben also

$$\mathfrak{G}' = \mathfrak{G} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_0 = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathfrak{G}.$$

Für die Polarisation \mathfrak{P}_0 gilt daher

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{G} = \bar{N} g \mathfrak{G}' = \bar{N} g \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathfrak{G}.$$

Die Lorentz-Lorenzsche Gleichung bleibt also auch bei Berücksichtigung der „Schwarmbildung“ bestehen.

In der Schwankungstheorie der Lichtzerstreuung werden die Schwankungen $\Delta \varepsilon$ der Dielektrizitätskonstanten in den Volumenelementen durch $\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} \Delta N$ auf die Dichteschwankungen ΔN zurückgeführt. $\frac{\partial \varepsilon}{\partial N}$ wurde von Einstein und späteren Autoren aus der Lorentz-Lorenzschen Gleichung zu $\frac{\varepsilon - 1}{N} \frac{\varepsilon + 2}{3}$ entnommen. Rocard¹⁾ betonte, daß das Fehlen des Faktors $\frac{\varepsilon + 2}{3}$ in den Formeln von Vessot-King durch

1) Y. Rocard, Comptes Rendus 1925, p. 212.

geeignete Hypothesen ebenfalls begründet werden könne, und daß $\frac{\varepsilon - 1}{N}$ mit einem Faktor multipliziert werden müsse, der zwischen 1 und $\frac{\varepsilon + 2}{3}$ liegt. Die dadurch aufgeworfene Frage entschied Ramanathan ¹⁾ dahin, daß bei Dichteschwankungen in Volumelementen

$$(22) \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} = \frac{\varepsilon - 1}{N}$$

ist, weil das erregende Feld $\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} \frac{\varepsilon + 2}{N}$, das ja bei der Ableitung der Lorentz-Lorenzschen Gleichung die entscheidende Rolle spielt, trotz der Dichteschwankungen konstant bleibt. Am einfachsten erkennt man das vielleicht nach R. Gans folgendermaßen. In einem kugelförmigen ΔV betrage die Dichteschwankung ΔN . Da \mathfrak{E}' die mittlere auf die Teilchen in ΔV wirkende erregende Kraft ist, ermitteln wir es durch Übereinanderphotographieren aller Teilchen von ΔV auf denselben Punkt der Platte. Um dieses Zentrum herum entsteht eine der Dichteschwankung in ΔV entsprechende konzentrische verstärkte Schwärzung. Alle anderen Dichteschwankungen werden durch dieses Verfahren der Superposition verschmiert zu gleichförmiger Dichte. Daß eine konzentrische nur von r abhängige Verdichtungswolke aber keinen Einfluß auf \mathfrak{E}' hat, sahen wir im ersten Teil dieses Paragraphen. Also bleibt das erregende Feld konstant gleich $\frac{\varepsilon + 2}{3} \mathfrak{E}$, wo ε die mittlere DEK. bedeutet.

Das Moment in ΔV pro Volumeinheit ist also

$$\frac{\varepsilon + \Delta \varepsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E} = (\bar{N} + \Delta N) g \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathfrak{E}.$$

Bei Fehlen von Schwankungen gilt $\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E} = \bar{N} g \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathfrak{E}$.

Daraus folgt durch Subtraktion $\frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} = \Delta N g \frac{\varepsilon + 2}{3}$ und damit (22).

1) K. R. Ramanathan, Indian Journal of Physics 1. S. 413. 1927, vgl. die daran anschließende Diskussion: Y. Rocard, Ann. de physique 10. S. 135. 1928; C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Phil. Mag. [7] 5. S. 498. 1928; Y. Rocard, Phil. Mag. [7] 6. S. 204. 1928; C. V. Raman, Phil. Mag. [7] 7. S. 160. 1929.

§ 8. Der Kerreffekt bei Dipolstoffen nach der Schwankungstheorie

R. Gans¹⁾ berechnete nach der Schwankungstheorie die Kerrkonstante und ihre Beziehung zur Depolarisation des zerstreuten Lichtes, jedoch zunächst mit der Beschränkung auf Stoffe, bei denen sich in den Volumelementen keine permanenten, d. h. von der äußeren Feldstärke unabhängigen Momente bilden, oder molekulartheoretisch gesprochen, deren Molekeln keine permanenten elektrischen Momente haben. Wir wollen nun die Theorie auch auf diesen Fall ausdehnen, indem wir die betreffenden Gleichungen von Gans entsprechend verallgemeinern. Zur Numerierung der verallgemeinerten Formeln versehen wir einfach die Nummern bei Gans mit einem Strich.

Wir berechnen zunächst den Ausdruck für die elektrische Doppelbrechung. Das in einem Volumelement $d\tau$ (nicht unendlich klein) eventuell vorhandene Moment habe in den Richtungen der Hauptdielektrizitätskonstanten $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ die Komponenten M_1, M_2, M_3 . Die Arbeit, welche nötig ist, um das Volumelement $d\tau$ im äußeren Felde E_0 zu drehen, berechnet sich aus der Zunahme von

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} u &= -\frac{E_0^2 d\tau}{8\pi} (A_1^0 \gamma_1^2 + A_2^0 \gamma_2^2 + A_3^0 \gamma_3^2) \\ &\quad - E_0 (M_1 \gamma_1 + M_2 \gamma_2 + M_3 \gamma_3). \end{aligned} \right.$$

Die Schwankung A_1^0 bezieht sich bei Dipolstoffen auf die Dielektrizitätskonstante abzüglich Dipolteil. Nach G (39) brauchen wir für die Kerrkonstante die im Felde E_0 genommenen Mittelwerte $\overline{\alpha_1^2}^F$ usw. der Quadrate der Richtungskosinus. Bezeichnen wir $\frac{\int \int \int x \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi}{\int \int \int \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi}$ kurz mit \bar{x} , so ist der im Felde E_0 genommene Mittelwert $\bar{\omega}^F$ einer von $\alpha_1 \dots \gamma_3$ abhängigen Größe ω

$$\bar{\omega}^F = \frac{\int \int \int \omega e^{-\frac{u}{kT}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi}{\int \int \int e^{-\frac{u}{kT}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi} = \frac{\overline{\omega e^{-\frac{u}{kT}}}}{\overline{e^{-\frac{u}{kT}}}}.$$

1) R. Gans, Ztschr. f. Phys. 17. S. 353. 1923. Zitiert als G.

Gehen wir in E_0 bis zur zweiten Potenz, so wird

$$e^{-\frac{u}{kT}} \approx 1 + \frac{E_0^2 d\tau}{8\pi kT} \sum_{i=1}^3 \gamma_i^2 A_i + \sum_{i=1}^3 \frac{M_i \gamma_i E_0}{kT} \\ + \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{M_i M_k \gamma_i \gamma_k E_0^2}{2 k^3 T^2}.$$

Die in den γ_i linearen und bilinearen Glieder fallen bei den Mittelungen $\overline{a_1^2}$ usw. weg. Der Faktor von γ_i^2 in dieser Formel lautet $\frac{E_0^2 d\tau}{8\pi kT} \left(A_i^0 + \frac{M_i^2 4\pi}{kT d\tau} \right)$, während in G das zweite Glied der Klammer fehlte. Also brauchen wir im Ergebnis für die Größe von $\frac{\varepsilon_z - \varepsilon_x}{E_0^2}$ in G (42) nur $A_i^0 + \frac{M_i^2 4\pi}{kT d\tau}$ statt A_i^0 zu setzen und erhalten

$$(42') \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\varepsilon_z - \varepsilon_x}{E_0^2} &= \frac{d\tau}{40\pi kT} [\overline{A_1^0 A_1} + \overline{A_2^0 A_2} + \overline{A_3^0 A_3} \\ &\quad - (\overline{A_1^0} + \overline{A_2^0} + \overline{A_3^0}) \overline{A}] + \frac{1}{10 k^3 T^2} \\ &\quad \cdot \sum_{i=1}^3 \overline{M_i^2 (A_i - A)}. \end{aligned} \right.$$

Dabei bedeutet $A_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$ die Schwankung der optischen Dielektrizitätskonstante ($= \nu^2$). Die beiden Summanden rechts entsprechen den beiden molekulartheoretischen Ausdrücken für den reinen Anisotropieanteil (Langevin) und den Dipolteil (Born) der Kerrkonstanten.

Der „Langevinteil“ von (42') läßt sich auch bei Dipolstoffen wieder mit der Depolarisation des Tyndallichtes verknüpfen. Da der homogene und isotrope Zustand stabiles Gleichgewicht repräsentiert, so gilt, wenn wir uns nur für die Schwankungen A_i der optischen Dielektrizitätskonstante interessieren, für die Arbeit F zur Erzeugung bestimmter A_i Gl. (45) unverändert. Wegen unserer Gl. (22) ist aber

$$(54'') \quad \frac{1}{b} = \beta(\nu^2 - 1)^2.$$

Daher ist wegen G (53) $\overline{A^2}$ proportional $(\nu^2 - 1)^2$, also $\overline{A'^2}$ proportional $(\epsilon' - 1)^2$ (Bezeichnungen vgl. unten), also

$$(59') \quad \zeta = \frac{A_{is}^0}{A_{is}} = \frac{\epsilon' - 1}{\nu^2 - 1},$$

und der Ausdruck B_L für den „Langevinanteil“ der Kerrkonstante ist

$$(58'') \quad B_L = \frac{\epsilon' - 1}{\nu^2 - 1} \frac{1}{40 \pi \nu \lambda a},$$

wobei sich a und b auf die optische Dielektrizitätskonstante beziehen. Für den Extinktionskoeffizienten h gilt dann

$$(60') \quad h = \frac{8 \pi^3 k T}{3 \lambda^4} \left[\beta (\nu^2 - 1)^2 + \frac{80 \pi \nu \lambda B_L (\nu^2 - 1)}{3 (\epsilon' - 1)} \right]$$

und für den Depolarisationsgrad¹⁾ (vgl. auch G [34])

$$(61') \quad \theta' = \frac{48 \pi \nu \lambda B_L}{3 \beta (\nu^2 - 1) (\epsilon' - 1) + 8 \pi \nu \lambda B_L}.$$

Dabei bedeuten

λ Wellenlänge,

ν Brechungsindex,

$\beta = \frac{1}{\varrho \frac{\partial p}{\partial \varrho}}$ isotherme Kompressibilität,

ϵ' statische Dielektrizitätskonstante abzüglich Dipolteil, also das ν^2 für lange Wellen,

$B_L = \frac{k_1}{T}$ den „Langevinanteil“ der Kerrkonstanten.

Da die Kerrkonstante bei Dipolstoffen als Funktion der Temperatur die Form

$$B(T) = \frac{k_1}{T} + \frac{k_2}{T^2}$$

1) Für Teilchen, bei denen das elektrische Moment die Richtung der Achse des Rotationsellipsoids der Polarisierbarkeit hat, gab bereits R. de Malleman, *Journal de physique et le Rad.* 7. S. 301. 1926 eine analoge Beziehung an. Seine Beziehung ist teils schwankungstheoretisch, weil sie die Kompressibilität enthält, teils molekulartheoretisch. Er schält den Langevinanteil aus der Kerrkonstanten heraus unter Verwendung des aus dem Debyeteil der Dielektrizitätskonstanten berechneten Dipolmomentes. Dies Verfahren dürfte aber bei nicht rotationssymmetrischen Teilchen versagen, abgesehen von der von Malleman selber betonten Unsicherheit im Dipolteil der Dielektrizitätskonstanten.

hat, trägt man die experimentellen Werte von $T^2 B(T)$ als Funktion der Temperatur auf und erhält k_1 als Richtungskonstante der entstehenden Geraden, da k_1 und k_2 nur schwach temperaturabhängig sind.

Bemerkung: Die invariante Form von $\sum_{i=1}^3 M_i^2 (A_i - A)$ lautet $(\mathfrak{M}, (\lambda) \mathfrak{M})$. Dabei bedeutet $(\lambda) \mathfrak{M}$ das Resultat der Anwendung des Tensors (λ) auf den Vektor \mathfrak{M} . (λ) hat im Koordinatensystem $(x y z)$ $[G(2)]$ die Komponenten

$$\{\lambda_{ix}\} = \begin{Bmatrix} A_{11} - A & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & A_{22} - A & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & A_{33} - A \end{Bmatrix}$$

Dabei ist $A_{11} = \epsilon_{11} - \epsilon_0$ und A der Mittelwert der augenblicklichen A_{ii} .

Es ist interessant zu sehen, *wann* man von diesem schwankungstheoretischen „Dipolglied“ der Kerrkonstante auf den entsprechenden molekulartheoretischen Ausdruck kommt. Wir müssen dazu nämlich annehmen: 1. Die auf die Teilchen wirkende erregende Kraft ist gleich dem äußeren Feld, 2. Die Dipole sind in ihrer Orientierung voneinander unabhängig. Bezeichnen wir die Summation über die $N d\tau$ Teilchen von $d\tau$ mit $\sum_{N d\tau}$, so ist $M_x = \sum_{N d\tau} m_x$. Wegen Annahme 1 ist

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = N \bar{g} \quad \text{und} \quad \frac{\epsilon_{xx} - 1}{4\pi} = \frac{1}{d\tau} \sum_{N d\tau} g_{xx},$$

also

$$\lambda_{xx} = \frac{4\pi}{d\tau} \sum_{N d\tau} (g_{xx} - \bar{g}) \quad \text{und} \quad \lambda_{xy} = \frac{4\pi}{d\tau} \sum_{N d\tau} g_{xy}.$$

Also ist

$$(\overline{\mathfrak{M}, (\lambda) \mathfrak{M}}) = \frac{4\pi}{d\tau} \sum_{i,k} \sum_{x,y,z} \overline{m_i} \sum_{N d\tau} (g_{ik} - \bar{g}_{ik}) \sum_{N d\tau} m_k.$$

Wegen Annahme 2 fallen im Produkt der drei \sum alle Glieder fort, deren drei Faktoren nicht alle vom gleichen Teilchen stammen, also

$$(\overline{\mathfrak{M}, (\lambda) \mathfrak{M}}) = 4\pi N \sum_{i,k} \sum_{x,y,z} \overline{m_i (g_{ik} - \bar{g}_{ik}) m_k},$$

was, auf die Hauptachsen des Teilchens bezogen, auch $4\pi N \sum_{i=1,2,3} m_i^2 (g_i - \bar{g})$ geschrieben werden kann. Einsetzen

dieses Ausdrucks in den 2. Teil von (42') liefert dann das molekulartheoretische Bornsche Glied der Kerrkonstanten.

Schließlich erhebt sich die Frage, welche Form die zur Herstellung bestimmter A_i und M_i erforderliche Arbeit F statt G (45) annehmen muß, damit 1. $\sum_{i=1}^3 \overline{M_i^2 A_i} - \overline{M_i^2} \overline{A_i}$ von Null verschieden ausfällt, 2. F drehungsinvariant, 3. wesentlich positiv ist, 4. im Normalzustand ein Minimum hat und 5. $\overline{M_i} = 0$ und $\overline{A_i} = 0$ ist.

Auf jeden Fall sind zur Komposition von F folgende Invarianten unentbehrlich

$$J_1 = A_1 + A_2 + A_3$$

$$J_2 = A_2 A_3 + A_3 A_1 + A_1 A_2$$

$$J_3 = M_1^2 + M_2^2 + M_3^2.$$

Hätten wir keine Korrelation zwischen den M_i und den A_k (Fortfall der Bedingung 1), so würde

$$F_1 = c_1 J_1^2 + 2 c_2 J_2 + c_3 J_3$$

mit $c_1 > 0$, $0 > c_2 > -\frac{3}{2} c_1$, $c_3 > 0$ (vgl. weiter unten) alle übrigen Forderungen erfüllen. F_1 ist abgesehen von $c_3 J_3$ im wesentlichen identisch mit G (45). Wegen Bedingung 1 ist aber ein invarianter Ausdruck erforderlich, der die Produkte aller M_i^2 mit allen A_k enthält und so beschaffen ist, daß $\overline{A_k}$ bei festen M_i^2 im allgemeinen nicht Null ist. Wir nehmen daher noch die Invariante

$$J_4 = A_1 M_1^2 + A_2 M_2^2 + A_3 M_3^2$$

hinzu. Dann ist nämlich $\sum (M_i^2 A_i - \overline{M_i^2} \overline{A_i}) = J_4 - \frac{J_1 J_3}{3}$ und wir machen den Ansatz

$$F = F_1 + 2 c_4 \left(J_4 - \frac{J_1 J_3}{3} \right) + P.$$

P dient dazu, F wesentlich positiv zu erhalten, ist also eine invariante Form, die in den Variablen mindestens vom vierten Grad ist. Der Bereich der Variablenwerte von merklicher Wahrscheinlichkeit heiße W . Dann ist

$$\int \int \int \int \int \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{F}{kT}} dM_1 \dots dA_3 \approx \int \int \int \int \int \int_W e^{-\frac{F}{kT}} dM_1 \dots dA_3 \\ = \Phi(c_1, c_2, c_3, c_4)$$

und

$$\left(J_4 - \frac{J_1 J_3}{3} \right) = -\frac{kT}{2} \frac{\partial \log \Phi}{\partial c_4}.$$

In der Umgebung des Ursprungs ist nun F wesentlich positiv auch ohne P . Das macht die Berechnung von Φ für genügend kleine $|c_4|$ ohne Kenntnis von P durchführbar. Wir werden für $|c_4|$ mehrmals obere Grenzen angeben, ohne diese untereinander zu vergleichen. Zunächst sei $|c_4|$ so klein, daß F in W auch ohne P wesentlich positiv ist. Bringen wir F (ohne P) in die Form

$$\frac{F}{kT} = a_{11} A_1^2 + 2a_{12} A_1 A_2 + \dots + 2a_1 A_1 + \dots + \frac{c_3 J_3}{kT},$$

so ist

$$(kT)^3 |a_{i\kappa}| = \begin{vmatrix} c_1 & c_1 + c_2 & c_1 + c_2 \\ c_1 + c_2 & c_1 & c_1 + c_2 \\ c_1 + c_2 & c_1 + c_2 & c_1 \end{vmatrix} = c_2^2 (3c_1 + 2c_2).$$

und

$$kT a_i = c_4 \left(M_i^2 - \frac{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}{3} \right).$$

(Damit die aus $\{a_{i\kappa}\}$ gebildete homogene quadratische Form wesentlich positiv ist, muß $c_1 > 0$ und $0 > c_2 > -\frac{3}{2}c_1$ sein.)

Nach der am Ende dieses Paragraphen nachgeholten Berechnung eines Integrals ist

$$\Phi \approx \int \int \int \int_{-\infty}^{\infty} dA_1 \dots \int \int \int_W e^{-\frac{F}{kT}} dM_1 dM_2 dM_3 \\ = \text{const } |a_{i\kappa}|^{-\frac{1}{2}} \int \int \int_W e^{\frac{A_{11} a_1^2 + 2A_{12} a_1 a_2 + \dots}{|a_{i\kappa}|} - \frac{c_3 J_3}{kT}} dM_1 dM_2 dM_3$$

mit $A_{i\kappa} = \frac{\partial |a_{i\kappa}|}{\partial a_{i\kappa}}$. Sei nun $|c_4|$ so klein, daß in W der Wert von $\left| \frac{A_{11} a_1^2 + \dots}{|a_{i\kappa}|} \right| \ll 1$ und $\ll c_3 J_3$, dann ist

$$\Phi \approx \text{const } |a_{i\kappa}|^{-\frac{1}{2}} \int \int \int_W e^{-\frac{c_3 J_3}{kT} \left(1 + \frac{A_{11} a_1^2 + \dots}{|a_{i\kappa}|} \right)} dM_1 dM_2 dM_3.$$

Jetzt können wir das Integral auch über alle Variablenwerte erstrecken. Wegen

$$\{kT\}^2 A_{ii} = \begin{pmatrix} -c_2(2c_1 + c_2) & c_2(c_1 + c_2) & c_2(c_1 + c_2) \\ c_2(c_1 + c_2) & -c_2(2c_1 + c_2) & c_2(c_1 + c_2) \\ c_2(c_1 + c_2) & c_2(c_1 + c_2) & -c_2(2c_1 + c_2) \end{pmatrix}$$

ist

$$A_{11} a_1^2 + \dots = \frac{c_1^2}{9(kT)^4} \left[-c_2(2c_1 + c_2) \left((2M_1^2 - M_2^2 - M_3^2)^2 \right. \right. \\ \left. \left. + (M_1^2 - 2M_2^2 + M_3^2)^2 + (M_1^2 + M_2^2 - 2M_3^2)^2 \right) + 2c_2(c_1 + c_2) \right. \\ \left. \cdot ((M_1^2 - 2M_2^2 + M_3^2)(M_1^2 + M_2^2 - 2M_3^2) \right. \\ \left. \left. - (2M_1^2 - M_2^2 - M_3^2)^2) \right] \right]$$

und

$$\frac{A_{11} a_1^2 + \dots}{|a_{ik}|} = -\frac{2}{3} \frac{c_1^2}{c_3 k T} (M_1^4 + M_2^4 + M_3^4 - M_2^2 M_3^2 \\ - M_3^2 M_1^2 - M_1^2 M_2^2).$$

Nennen wir

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{c_3 M_1^2}{k T}} dM_1 = \sqrt{\frac{\pi k T}{c_3}} = J,$$

so ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} M_1^2 e^{-\frac{c_3 M_1^2}{k T}} dM_1 = -k T \frac{\partial J}{\partial c_3} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2} \left(\frac{c_3}{k T} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

und

$$\int_{-\infty}^{\infty} M_1^4 e^{-\frac{c_3 M_1^2}{k T}} dM_1 = (k T)^2 \frac{\partial^2 J}{\partial c_3^2} = \pi^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{3}{4} \left(\frac{c_3}{k T} \right)^{-\frac{5}{2}},$$

und es wird

$$\Phi \approx \text{const} |a_{ik}|^{-\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{\pi k T}{c_3} \right)^{\frac{3}{2}} - \frac{2}{3} \frac{c_1^2}{c_3 k T} \left(\pi^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{9}{4} \left(\frac{c_3}{k T} \right)^{-\frac{7}{2}} \right. \right. \\ \left. \left. - \pi^{\frac{3}{2}} \frac{3}{4} \left(\frac{c_3}{k T} \right)^{-\frac{7}{2}} \right) \right] = \text{const} |a_{ik}|^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi k T}{c_3} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{c_1^2 k T}{c_2 c_3^2} \right)$$

und schließlich

$$\overline{J_4 - \frac{J_1 J_3}{3}} \approx \frac{c_1 (k T)^2}{c_2 c_3^2}.$$

Von den Bedingungen 5 ist $\overline{M_i} = 0$ erfüllt, weil schon bei festen A_i dieser Mittelwert verschwindet. Es bleibt noch zu prüfen, ob $\overline{A_i} = 0$ ist.

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{F}{kT}} dM_1 dM_2 dM_3 &= e^{-\frac{c_1 J_1^2 - 2c_2 J_2}{kT}} \sqrt{\frac{\pi kT}{c_3 + 2c_4(A_1 - A)}} \\
&\cdot \sqrt{\frac{\pi kT}{c_3 + 2c_4(A_2 - A)}} \cdot \sqrt{\frac{\pi kT}{c_3 + 2c_4(A_3 - A)}} \\
&= \text{const } e^{-\frac{c_1 J_1^2 - 2c_2 J_2}{T k}} c_3^{-\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{c_4}{c_3} \right)^2 ((A_2 - A)(A_3 - A) + \dots) \right. \\
&\quad \left. + 8 \left(\frac{c_4}{c_3} \right)^3 (A_1 - A)(A_2 - A)(A_3 - A) \right]^{-\frac{1}{2}}.
\end{aligned}$$

Bringen wir $[1 + \dots]^{-\frac{1}{2}}$ in den Exponenten, so steht bis auf das Glied mit c_4^3 eine homogene quadratische Funktion der A_i da, also ist $\bar{A}_i \approx 0$.

Aus unserem für kleine $|c_4|$ gerechtfertigten Ansatz für F ergibt sich folgender, auch für nicht so kleine $|c_4|$ gültiger Satz: *Das Dipolglied in der Kerrkonstanten tritt auf, wenn $F(M, \lambda) \neq F(M, 0) + F(0, \lambda)$. $F(M, 0)$ ist die erforderliche Arbeit zur Herstellung eines Momentes in $d\tau$ ohne gleichzeitige Anisotropie, $F(0, \lambda)$ die erforderliche Arbeit zur Herstellung einer Anisotropie in $d\tau$ ohne gleichzeitiges Moment, wenn man ausgeht von dem Zustand, in dem alle A_i und M_i Null sind. Jedenfalls ist die Verteilung der Momente analog dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz; es gibt eine von Null verschiedene mittlere Größe des Moments.*

Nachtrag

Es ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_{11} x_1^2 - 2a_{12} x_1 x_2 - \dots + 2a_{1n} x_1 + \dots} dx_1 \dots dx_n = \pi^{\frac{n}{2}} |a_{ik}|^{-\frac{1}{2}} e^{\dots};$$

denn es ist immer eine Umformung möglich

$$e^{-a_{11} x_1^2 - \dots + 2a_{1n} x_1 + \dots} = e^{-a_{11}(x_1 - x_1^0)^2 - 2a_{12}(x_1 - x_1^0)(x_2 - x_2^0) - \dots + C}.$$

Transformiert man dann auf die Hauptachsen der quadratischen Form, so liefert die Integration bekanntlich das Produkt der Quadratwurzeln aus den Eigenwerten der Form im Nenner, was gleich $|a_{ik}|^{-\frac{1}{2}}$ ist. Es fehlt noch die Bestimmung von c .

$$c = a_{11} x_1^0{}^2 + 2a_{12} x_1^0 x_2^0 + \dots \equiv (x^0, \mathfrak{A} x^0).$$

\mathfrak{A} ist also der Tensor mit der Matrix $\{a_{ik}\}$.

Der Faktor von x_1 ist $2a_{11}x_1^0 + 2a_{12}x_2^0 + \dots = 2a_1$

„ „ „ x_2 „ $2a_{12}x_1^0 + 2a_{22}x_2^0 + \dots = 2a_2$

* * * * *

was wir kurz schreiben $\mathfrak{U}\chi^0 = \mathfrak{a}$, also $\chi^0 = \mathfrak{U}^{-1}\mathfrak{a}$, wobei die Matrix von \mathfrak{U}^{-1} bekanntlich $\left\{ \frac{A_{ik}}{|a_{ik}|} \right\}$ ist, mit $A_{ik} = \frac{\partial |a_{ik}|}{\partial a_{ik}}$.

Also wird

$$c = (\mathfrak{U}^{-1}\mathfrak{a}, \mathfrak{a}) = \frac{A_{11}a_1^2 + 2A_{12}a_1a_2 + \dots}{|a_{ik}|}$$

Für die ständige Förderung und Leitung, die Hr. Prof. Gans mir und meiner Arbeit zuteil werden ließ, fühle ich mich zu größtem Dank verpflichtet.

Königsberg Pr., 17. März 1930, II. Physikal. Institut.

(Eingegangen 19. März 1930)

Zwei Bemerkungen zur Theorie der Leitfähigkeit Von R. Peierls

Im folgenden sollen zwei ergänzende Bemerkungen zu den Arbeiten des Verfassers über elektrische und thermische Leitfähigkeit mitgeteilt werden.¹⁾

1. Bei der ersten handelt es sich um eine methodische Frage. Die Statistik der Gitterschwingungen war in I so durchgeführt worden, daß man die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes angab, der durch die Intensitäten sämtlicher Gitterschwingungen charakterisiert war. Diese Behandlungsweise ist analog dazu, daß man in der Gastheorie etwa die Wahrscheinlichkeit für eine gewisse Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle angibt. Man weiß aber dort, daß in dem allein interessanten Grenzfall sehr vieler Moleküle statt dessen auch die mittlere Zahl der Moleküle bestimmter Geschwindigkeit als Variable benutzt werden kann. Für die Behandlung der Wärmeleitung in Kristallen ist nun ein genau analoges Verfahren zulässig²⁾, da man die verschiedenen Schwingungen als unabhängig ansehen kann, d. h.

$$\overline{E_f E_{f'}} = \overline{E_f} \overline{E_{f'}} \quad \text{für } f = f'$$

setzen, wenn man z. B. unter

$$\overline{E_f} = \int \dots \int W(E_f) E_f dE_f dE_{f'} \dots$$

versteht. Statt der Gleichgewichtsbedingung (I, 62) bekommt man dann leicht die Gleichung

$$(1) \quad \frac{kq}{L} v_f = \omega_f \sum_{f' f''} C_{f f' f''} (\omega_f \overline{E_{f'}} \overline{E_{f''}} + \omega_{f'} \overline{E_f} \overline{E_{f''}} + \omega_{f''} \overline{E_f} \overline{E_{f'}}),$$

1) R. Peierls, Ann. d. Phys. [5] **3**, S. 1055. 1929, und **4**, S. 121. 1930, im folgenden als I und II zitiert.

2) Die Feststellung dieses Sachverhalts verdanke ich einer Diskussion mit Hrn. L. Landau.

die man durch den Ansatz

$$\overline{E_f} = kT + k\varrho v + \varrho\lambda_f$$

auf

$$(2) \quad \frac{k}{L} v_f = -\omega_f \sum_{f'f''} C_{ff'f''} (\omega_f \lambda_f + \omega_{f'} \lambda_{f'} + \omega_{f''} \lambda_{f''})$$

reduzieren kann. (2) bedeutet zwar gegenüber (I, 62) eine große Vereinfachung, da jedoch die Schwierigkeiten vor allem in der Diskussion der Interferenzbedingungen liegen, lassen sich daraus auch nicht mehr Schlüsse ziehen als die allgemeinen über die Temperaturabhängigkeit, die bereits in I angegeben wurden.

Für die quantenmechanische Behandlung ist ein genau analoges Verfahren möglich, wobei man die Mittelwerte der Quantenzahlen \bar{n}_f bei der Statistik als Variable benutzt. Dieses Verfahren wurde bereits in II sowohl für die Elektronen wie für die Gitterschwingungen angewandt.

2. In II, § 2 wurden zwei Grenzfälle für den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit unterschieden, je nachdem die Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts der Gitterschwingungen in erster Linie durch die Anharmonizitäten, d. h. durch die Wechselwirkung dieser Schwingungen untereinander, oder durch die Wechselwirkung mit den Elektronen erfolgt. Aus einer rohen numerischen Abschätzung wurde der Schluß gezogen, daß in Wirklichkeit immer der zweite Grenzfall realisiert ist. Dabei wurde jedoch die Genauigkeit dieser Abschätzung überschätzt. Sie bleibt für tiefe Temperaturen (im Gebiet des T^{-4} -Gesetzes der elektrischen Leitfähigkeit) mit Sicherheit bestehen. Dagegen kann man von vornherein nicht mit Sicherheit sagen, welcher Grenzfall bei hohen Temperaturen vorliegt.

Wie in II betont wurde, gilt jedoch, wenn Fall 2 vorliegt, das Wiedemann-Franzsche Gesetz *nicht mehr* in dem Sinn, daß der Zahlenkoeffizient einen von der Natur des Metalls annähernd unabhängigen Wert hat. Aus der guten experimentellen Gültigkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes bei hohen Temperaturen muß man demnach den Schluß ziehen, daß bei hohen Temperaturen (im Gebiet des T^{-1} -Gesetzes) immer der erste Grenzfall eine bessere Näherung darstellt.

Unter dieser Voraussetzung ist nämlich die gewöhnliche Berechnung der Leitfähigkeit zulässig. Man erhält dann mit den in II benutzten Bezeichnungen für die elektrische Leitfähigkeit¹⁾

$$(3) \quad \sigma = \frac{8}{3\pi^2} \frac{\omega \hbar^2 \nu_0^2 \varrho_0^6 \cdot e^2}{A m k T V}.$$

Dividiert man den Wert der Wärmeleitfähigkeit aus II durch (3) (die Formel II, 50 enthält einen numerischen Rechenfehler und muß richtig heißen

$$(4) \quad \frac{1}{\gamma V} \cdot W = \kappa = \frac{8}{9} \frac{\hbar^2 \omega \nu_0^2 k \varrho_0^6}{m A V} = \frac{2^{10} \pi^4}{9} \frac{a^4 \omega^2 \nu_0^2 k \varrho_0^6 M \mu^2}{\hbar V C^3} \Big),$$

so erhält man

$$(5) \quad \frac{\kappa}{\sigma} = \left(\frac{k}{e}\right)^2 T \cdot \frac{\pi^2}{3}.$$

Der Zahlenfaktor ist also hier, wie zu erwarten war, in Übereinstimmung mit dem Resultat von Sommerfeld²⁾, das ja gut durch die Experimente bestätigt wird.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule, März 1930.

1) Vgl. F. Bloch, *Ztschr. f. Phys.* **52**. S. 255. 1928.

2) A. Sommerfeld, *Ztschr. f. Phys.* **47**. S. 1. 1928.

(Eingegangen 13. März 1930)

Schwingungen in Dreielektrodenröhren mit positivem Gitter

(Bemerkungen zu einer Arbeit von M. I. G. Strutt)

Von H. E. Hollmann

(Mit 6 Figuren)

In einer kürzlich an dieser Stelle erschienenen Arbeit behandelt Strutt (1) die in der Bremsfeldschaltung einer Philips-Senderöhre der Type TA 0810 auftretenden kurzwelligen Schwingungen und zieht aus seinen Messungen Schlüsse, die mit meinen früheren Untersuchungen (2) sowie den Arbeiten anderer Autoren im Widerspruch stehen. Seine Resultate lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

1. Barkhausen-Kurz-Schwingungen, deren Wellenlänge der theoretischen Beziehung:

$$(1) \quad \lambda_2 \cdot E_g = \text{const}$$

genügt, treten nicht auf, wenn an Stelle des Emissionsstroms die Glühspannung konstant gehalten wird.

2. Mit zunehmender Gitterspannung zeigt sich eine Reihe von Schwingungsgebieten jeweils konstanter und von den Abstimmverhältnissen unabhängiger Wellenlänge.

3. Die bei Verstimmung eines an die Röhre angeschlossenen Abstimmsystems auftretenden Wellensprünge werden als Zieherscheinungen gekoppelter Kreise gedeutet, wobei die primäre Anfachung so abgeglichen werden kann, daß diese Zieherscheinungen zum Verschwinden kommen.

4. Röhren mit größerem Anodendurchmesser können eine kürzere Welle ergeben, als solche mit kleinerer Anode, was der Theorie von Barkhausen und von Scheibe entgegensteht.

Diese Beobachtungen und Folgerungen Strutts wurden von mir einer eingehenden Nachprüfung unterzogen¹⁾, wobei

¹⁾ Für die freundliche Überlassung einiger TA-0810 Röhren bin ich den Philips-Gloeilampenfabriken zu Dank verbunden.

sich herausstellt, daß die von Strutt an seine Messungen geknüpften Betrachtungen auf einigen Mißverständnissen beruhen, die zu beseitigen der Zweck vorliegender Zeilen ist.

§ 1. Konstante Glühspannung

Die in meinen früheren Untersuchungen (a. a. O. 2) zu findende Angabe konstanter Emission an Stelle des Heizstromes oder der Heizspannung, worauf Strutt die Abweichungen seiner Messungen zurückzuführen sucht, erfolgte lediglich aus dem allgemein bekannten Grund, eine möglichst Genauigkeit bei der Kontrolle der Heizung zu erzielen, und die Wirkung einer allmählichen Zerstäubung des Heizfadens sowie geringe Unterschiede verschiedener Röhren zu eliminieren. Da eine Änderung des negativen Anodenstroms I_a , herbeigeführt durch eine Verstimmung der Bremsfeldanordnung, jeweils durch eine umgekehrte Änderung des Gitterstroms I_g kompensiert wird, derart, daß der Emissionsstrom $I_a + I_g$ unverändert bleibt, bietet seine Konstanz gerade die allergrößte Gewähr für eine unveränderliche Glühspannung. Wie unter diesen Umständen die Barkhausensche Relation (1) bei einer Änderung der Glühspannung erfüllt werden soll, ist nicht ersichtlich, und leider werden von Strutt keine experimentellen Untersuchungen in dieser Richtung angegeben. Es wird jedoch im folgenden gezeigt, daß die in den TA 0810-Röhren auftretenden Abweichungen von anderen Meßergebnissen auf andere Ursachen zurückzuführen sind.

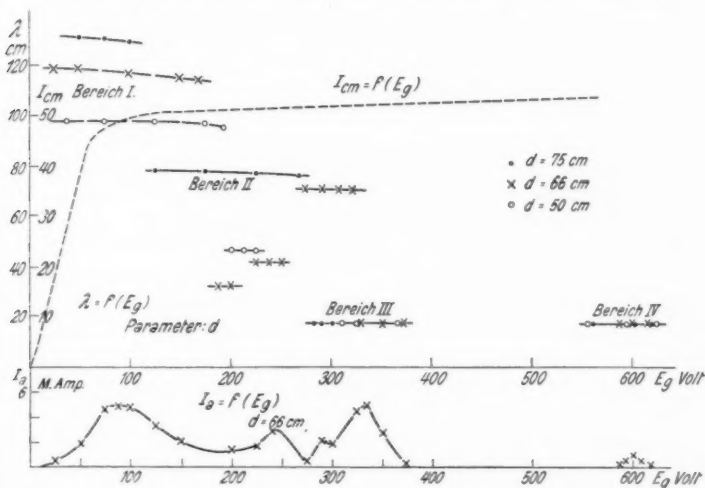
§ 2. Abhängigkeit der Schwingungsbereiche von Gitterspannung und Abstimmung

Wird bei konstanter Glühspannung die Gitterspannung stetig erhöht, so treten in der Philips TA 0810-Röhre nacheinander verschiedene Schwingungsbereiche auf, deren Wellenlängen nach Strutt völlig konstant, d. h. unabhängig von der Gitterspannung und den Abstimmverhältnissen, was besonders vermerkt wird, sein soll. Danach erfüllen die Wellenlängen in den einzelnen Bereichen weder die Barkhausensche Relation (1) noch die im Bereich der Gill-Morrell-Schwingungen gültige Beziehung:

$$(2) \quad \lambda = f(d) \text{ bei variablem } V_g,$$

worin d die Länge der mit der Röhre in bekannter Weise verbundenen Lecherdrähte bedeutet.

Daß diese Annahme Strutts indessen nicht mit dem Experiment übereinstimmt, zeigt die Fig. 1, welche entsprechend der Struttschen Fig. 4 die Schwingungsbereiche einer TA 0810-Röhre als Funktion der Gitterspannung wiedergibt, nur daß die Messungen nicht auf eine einzige Drahtlänge d beschränkt,



Die bei verschiedenen Abstimmverhältnissen (Länge der Paralleldrähte d) in einer normalen TA 0810 Röhre auftretenden Schwingungsgebiete als Funktion der Gitterspannung, sowie der Verlauf des negativen Anodenstroms I_a für $d = 66$ cm (Anodenpotential = 0)

Fig. 1

sondern für drei verschiedene Längen von $d = 75, 66$ und 50 cm durchgeführt sind. Außerdem ist in der unteren Kurve der Fig. 1 der Verlauf des negativen Anodenstroms, der angenähert der Schwingungsenergie proportional ist, für die Länge d von 66 cm angegeben.

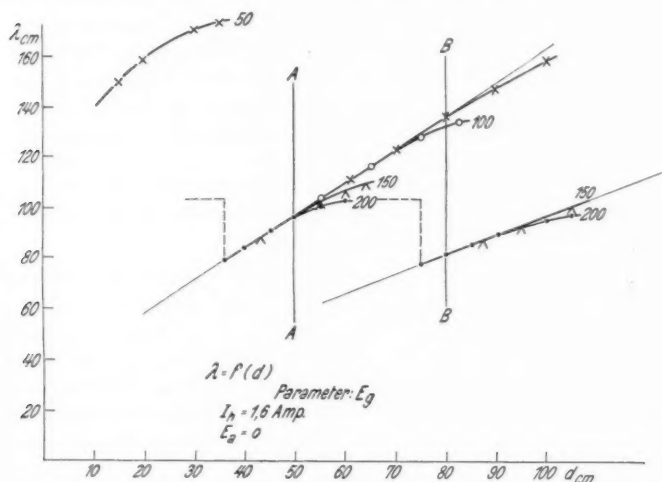
Die Fig. 1 zeigt zunächst, daß die von Strutt geforderte Wellenkonstanz nur bei den kurzwelligen Bereichen zwischen $17,5$ und 46 cm erfüllt ist, wogegen in dem ersten und zweiten Schwingungsbereich eine deutliche Abhängigkeit der Wellen-

länge sowohl von der Gitterspannung als auch in noch stärkerem Maße von der Abstimmung zu erkennen ist. Diese Abhängigkeit erstreckt sich innerhalb der angegebenen Abstimmungen im ersten Bereich etwa zwischen 90 und 130 cm, und im zweiten zwischen 71 und 79 cm Wellenlänge, während für $d = 50$ cm der zweite Bereich offensichtlich vollkommen verschwindet. Ferner zeigt sich auch bei den von Strutt als Bereich III und IV bezeichneten Wellengebieten ein Einfluß der Abstimmung, indem zwar die Frequenzen konstant bleiben, die Bereiche sich aber je nach der Abstimmung mit E_g verschieben. Drittens treten zwischen $E_g = 185$ und 250 Volt weitere Schwingungsgebiete auf, deren Wellenlängen zwischen 32 und 46 cm liegen; hierzu ist wohl auch die von Strutt als Bereich II angegebene Welle von 45 cm zu zählen. Da diese Bereiche sowie die Gebiete III und IV indessen keinerlei Gang der Wellenlänge mit der Gitterspannung aufweisen, und sich dadurch offenbar von den beiden ersten Bereichen grundlegend unterscheiden, seien die beiden ersten Schwingungsbereiche zunächst allein einer Betrachtung unterzogen.

Der sich aus der Fig. 1 ergebende Gang der Wellenlänge mit der Gitterspannung ist bei weitem nicht so, wie es die Barkhausensche Relation (1) fordert, wobei sogar in Bereich II die Wellenlänge für $d = 66$ cm trotz einer Änderung der Gitterspannung um 45 Volt völlig konstant bleibt. Dagegen legt die starke Änderung der Frequenz mit der Abstimmung den Schluß nahe, daß beide Schwingungsbereiche im wesentlichen durch die Abstimmverhältnisse vorgeschrieben sind. Um eine solche Einwirkung der Drahtlänge d exakt festzustellen, wurden die Wellenlängen, wie es auch meinen früheren Untersuchungen entspricht (a. a. O. 2), als Funktion der Drahtlänge d für verschiedene Gitterspannungen als Parameter aufgenommen. Für einen konstanten Heizstrom von 1,6 Amp. sind die so erhaltenen Kurven in Fig. 2 wiedergegeben.

Ersichtlich weichen sie von den mit anderen Röhren gefundenen Kurven, mit ihrem für die Frequenzrückkopplung charakteristischen sprunghaften Übergang der „reinen“ Barkhausen-Kurz- in die Gill-Morrell-Schwingungen einerseits und dem stetigen Übergang in umgekehrter Richtung andererseits erheblich ab, insofern, als die horizontalen Kurvenzweige der BK-Schwingungen völlig fehlen, und hauptsächlich die

GM-Bereiche, die den Oberschwingungen der Paralleldrahtanordnung entsprechen, hervortreten. Deutlich zeigt sich jedoch nach längeren Wellen hin ein Abbiegen der Wellenlängen von den Eichkurven der Lecherdrähte, d. h. aber der Ansatz zu einem stetigen Übergangsgebiet. Mit Leichtigkeit lassen sich daher die früher gefundenen Kurven interpolieren,



Die Schwingungsbereiche als Funktion der Abstimmung bei verschiedenen Gitterspannungen als Parameter

Fig. 2

wie es z. B. in der Fig. 2 für $E_g = 200$ Volt gestrichelt angedeutet ist.

Ähnliche Verhältnisse wurden schon bei früherer Gelegenheit beschrieben, nämlich bei Untersuchung einer Anordnung mit grobem Spiralgitter (3), sowie an einer französischen TMC-Röhre (4). Auch dort wurden hauptsächlich allein die GM-Bereiche gefunden, während das Abbiegen der Wellenkurven auf BK-Schwingungen nur hindeutete. Da auf diese Verhältnisse in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden soll, sei an dieser Stelle zur Erklärung lediglich angedeutet, daß offensichtlich bei groben Spiralgittern die für „reine“

BK-Schwingungen erforderliche Steuerung der Elektronenpendelungen nicht ausreicht, daß vielmehr eine solche Steuerung erst durch die Wechselspannungen an den Röhrenelektroden erreicht wird. Damit sind aber von selbst alle Vorbedingungen für Frequenzrückkopplung gegeben, was zur Folge hat, daß an Stelle „reiner“ BK-Schwingungen sofort die GM-Schwingungen auftreten. Diese Anschauung findet erstens in den, den ursprünglichen Kurvenverlauf andeutenden Übergangsbereichen, und zweitens darin eine Stütze, daß trotz eines negativen Anodenstroms von einigen Milliampere nicht immer Schwingungen meßbar sind, wie aus der Fig. 1 zu ersehen ist. Ähnliches zeigt auch die Fig. 4 bei Strutt, in der zwischen 100 und 200 Volt Ausschläge des Thermoelements angegeben werden, ohne daß die entsprechenden Wellenlängen verzeichnet sind. Schließlich sei in diesem Zusammenhang auch auf früher mitgeteilte Untersuchungen hingewiesen (5).

Auf Grund dieser Beobachtungen erfahren die beiden ersten Schwingungsbereiche der Fig. 1 eine einfache Deutung: So ist der Gang der Wellenlänge mit der Drahtlänge d lediglich auf Verstimmung der für die Schwingungsfrequenz in erster Linie maßgebenden Lecherdrähte mit den Röhrenelektroden und die geringe Neigung der Wellenkurven innerhalb konstanter Abstimmung auf die Übergangsbereiche zurückzuführen. Bereich I entspricht damit der ersten, Bereich II der zweiten Oberschwingung. Weil das Paralleldrahtsystem durch die Elektrodenkapazitäten eine einseitige Belastung erfährt (6), stehen seine Oberschwingungen nicht in ganzzahligem Verhältnis zueinander, sondern es gilt die von Rayleigh für eine einseitig durch einen Massenpunkt belastete Saite aufgestellte Gleichung:

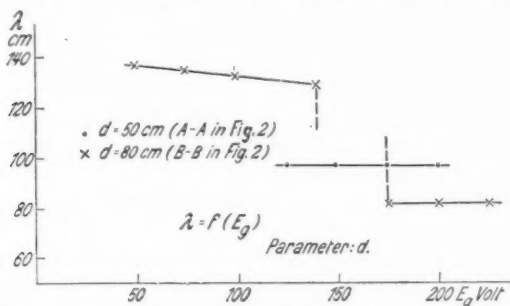
$$\cotg \cdot \frac{2\pi d}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{C}{c},$$

worin C die Kapazität der Elektroden und c die der Lecherdrähte pro Zentimeter Länge bzw. die entsprechenden Massen bedeuten (7).

Bei der geringen Heizung von 1,6 Amp., für welche die Fig. 2 aufgenommen wurde, treten die kurzwelligen Bereiche der Fig. 1 nicht auf; aus diesem Grunde ist auch die Übereinstimmung zwischen Figg. 1 und 2 nur qualitativ.

§ 3. Sprunghafte Frequenzänderungen

Strutt deutet die bei Änderung der Gitterspannung oder der Abstimmung auftretenden Frequenzsprünge als Zieherscheinungen gekoppelter Systeme, und zwar der durch die Elektronenschwingungen angefachten Schwingröhre einerseits und der angekoppelten Lecherdrähte andererseits. Er findet bei ein und derselben Anordnung je nach dem Grad der primären Anfachung oder je nach der sekundären Abstimmung entweder völlige Wellenkonstanz oder einen Frequenzsprung. In seiner Fig. 8 sind für zwei verschiedene Drahtlängen d die Wellenlängen als Funktion von E_g angegeben, wobei bei geringem d die Wellenlänge konstant bleibt, während bei größerem



Die Wellenlänge bei zwei verschiedenen Drahtlängen d als Funktion der Gitterspannung

Fig. 3

d ein Frequenzsprung, d. h. nach Ansicht Strutts eine Zieherscheinung auftritt. Für die in Fig. 2 durch A—A und B—B gekennzeichneten Abszissen von $d = 50$ und 80 cm zeigt die Fig. 3 die entsprechenden Beziehungen zwischen Wellenlänge und Gitterspannung. Beide Kurven wurden aus der Fig. 2 erhalten, indem einfach Parameter und Abszisse vertauscht und einige Meßpunkte hinzugefügt wurden. Ersichtlich resultiert der verschiedenartige Verlauf beider Kurven lediglich daraus, daß für $d = 50$ cm beim senkrechten Durchlaufen der Ordinate in Fig. 2 nur ein Schwingungsgebiet geschnitten wird, wogegen für $d = 80$ cm die nächste Oberschwingung hinzukommt. Wegen der Übergangsgebiete braucht dabei die Wellenlänge keineswegs absolut konstant zu sein, was vor allem vor dem Frequenz-

sprung zum Ausdruck kommt. Weiter erfolgt das Auftreten der kürzeren Welle nicht plötzlich, sondern beide Frequenzen sind durch ein deutliches, schwingungsloses Gebiet voneinander getrennt¹⁾.

Was schließlich die von Strutt angegebene Ziehschleife betrifft, so habe ich an anderer Stelle ausführlich auf die Analogie der „Frequenzrückkopplung“ mit der normalen Amplituden- oder Energierückkopplung hingewiesen (8). Da Ziehschleifen bei der normalen Rückkopplung allgemein bekannt sind, bedeutet ihr Auftreten im vorliegenden Fall der Frequenzrückkopplung nur eine Bestätigung der Analogie beider Rückkopplungsformen. Dazu sei bemerkt, daß eine Berechtigung, den Schwingungsprozeß der Barkhausenschen Elektronenpendelungen durch einen Thomsonschen Schwingungskreis ersetzt zu denken, in keiner Weise gerechtfertigt erscheint. Vielmehr teilen sie die Eigentümlichkeit, daß ihre Frequenz unter sonst gleichen Verhältnissen eine Funktion der angelegten Spannungen ist, mit den Relaxationsschwingungen, bei denen sich die gleichen Frequenzsprünge realisieren, und auf die sich die gleichen theoretischen Betrachtungen einer Frequenzrückkopplung übertragen lassen.

§ 4. Der Einfluß des Anodendurchmessers auf die Gill-Morrell-Schwingungen

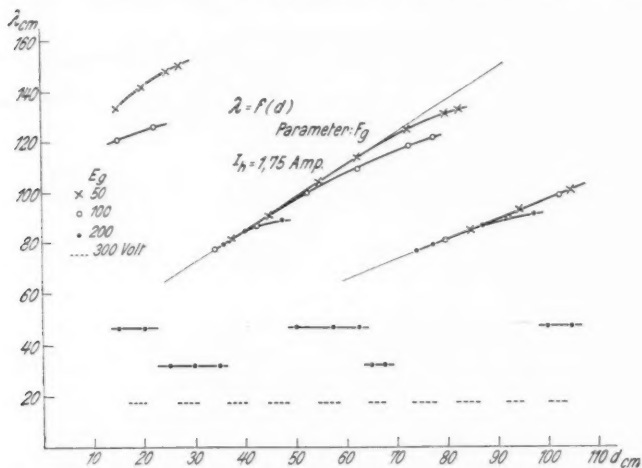
Daß zwei Röhren mit verschiedenen Anodendurchmessern und dementsprechend verschiedenen Eigenfrequenzen ihrer Elektrodenysteme unter sonst gleichen Verhältnissen, insbesondere bei gleichen Spannungen ganz verschiedene Wellenlängen ergeben können, ist nach dem Vorhergehenden leicht verständlich. Weil mit abnehmendem Anodendurchmesser die Gitter-Anodenkapazität größer wird, muß ein Elektrodenystem mit kleiner Anode eine längere Eigenwelle aufweisen als ein solches mit größerem Anodendurchmesser. Irgendwelche Rückschlüsse auf die Barkhausensche oder Scheibesche Theorie verbieten sich jedoch unter diesen Umständen, wo es sich offensichtlich gar nicht um Elektronenschwingungen im Sinne von Barkhausen-Kurz, d. h. solche in unveränderlichen Elektroden-

1) Die Inkonstanz der Wellenlänge vor der Frequenzänderung sowie das schwingungslose Zwischengebiet ist ebenfalls aus den Struttischen Meßpunkten in Fig. 8 zu ersehen.

feldern, sondern um Gill-Morrell-Schwingungen, d. h. um eine durch die Wechselfelder synchronisierte Elektronenbewegung handelt, von selbst.

§ 5. Die kurzwelligen Schwingungsbereiche

Wird sowohl die Heizung als auch die Gitterspannung über das der Abb. 2 zugrunde liegende Maß hinaus gesteigert, so tritt außerhalb der Eichgeraden für die verschiedenen Ober-



Die Schwingungsbereiche der Ta 0810-Röhre bei einer Heizung von 1,75 Amp. und bis zu Gitterspannungen von 700 Volt

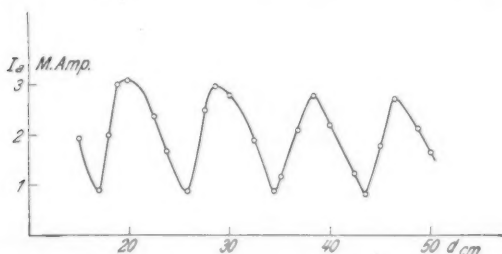
Fig. 4

schwingungen und unabhängig von diesen eine Reihe weiterer Wellenlängen auf, wie es die Fig. 4 angibt. Ersichtlich bewirkt hier die Abstimmung der Lecherdrähte nur ein Hervortreten des einen oder anderen Frequenzbereichs, ohne jedoch innerhalb eines solchen die Wellenlänge meßbar zu beeinflussen. Bei einer Gitterspannung von 300 Volt zeigen sich schließlich nur noch die Bereiche III und IV von 17,5 cm Wellenlänge, wobei die Schwingungen jeweils in Abständen der halben Wellenlänge zum Aussetzen kommen.

Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß es sich bei den kurzwelligen Bereichen um eine Anregung von Resonanz-

frequenzen innerhalb der Röhre, d. h. der Röhrenelektroden handelt. Auf Grund der Anschauung Potapenkos (9) sind solche Anregungen besonders dann leicht möglich, wenn die für die kurzwelligen „Zwergbereiche“ sich aus $\lambda^2 \cdot E_d$ ergebenden Werte C' , C'' , C''' usw. im Verhältnis $1/4$, $1/9$, $1/16$ usw. zu dem für die „reinen“ Elektronenschwingungen gültigen Wert C_0 stehen. Da dieser Grundwert indessen infolge Fehlens der „reinen“ BK-Schwingungen nicht eindeutig zu ermitteln ist, kann eine quantitative Übereinstimmung mit der Theorie Potapenkos nicht erwartet werden.

Um auf experimentellem Wege Aufschluß darüber zu er-



Periodische Schwankungen des negativen Anodenstroms bei Abstimmung der Gitterzuleitung

Fig. 5

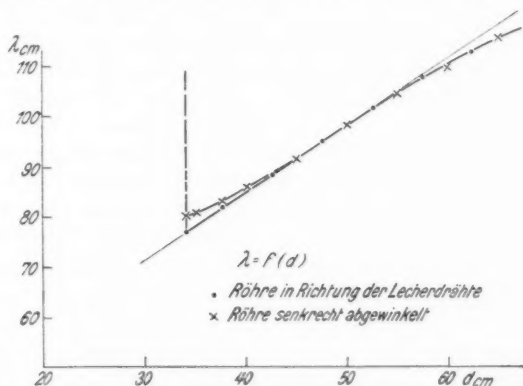
halten, welcher von den einzelnen Röhrenelektroden eine Resonanzlage zugeordnet ist, wurde der bereits früher angegebene Weg eingeschlagen (a. a. O. 4), nämlich entweder das Gitter oder die Anode getrennt mit einem geraden, durch eine Reflexionsscheibe abstimmbaren Draht verbunden, während jeweils die andere Elektrode durch eine Drosselspule abgeriegelt wurde. Inwieweit bei Abstimmung dieses Drahtes eine Beeinflussung der Schwingungen stattfindet, geht aus den Schwankungen des negativen Anodenstroms hervor, dessen Verlauf bei Abstimmung der Gitterzuleitung und bei einer Gitterspannung von 350 Volt in Fig. 5 dargestellt ist und zwar als Funktion der Drahtlänge d . Bei Abstimmung der Anodenzuleitung dagegen blieb der Anodenstrom auf einem nahezu konstanten Wert stehen. Dieser Versuch läßt mit Sicherheit den Schluß zu, daß für den Bereich von 17,5 cm Welle tatsächlich eine

Resonanz der Gitterelektrode maßgebend ist. Zu der gleichen Feststellung führten auch die analogen Versuche an der französischen TMC-Röhre, wobei die angenäherte Übereinstimmung beider Wellenlängen bei der Verschiedenartigkeit des Gitteraufbaues wohl nur als Zufall angesehen werden darf.

Für die übrigen, bei weitem schwächer ausgeprägten Bereiche konnten auf diese Weise keine eindeutigen Ergebnisse erhalten werden.

§ 6. Störungen durch Knickstellen im Lechersystem

In einigen Kurven, z. B. in Figg. 7 und 9, gibt Strutt unmittelbar nach dem Frequenzsprung trotz Variation der



Verlauf der Wellenlänge im GM-Bereich bei Anordnung der Röhre einmal in Richtung der Lecherdrähte, das andere Mal senkrecht abgewinkelt

Fig. 6

Lecherdrähte einen, wenn auch geringen Bereich konstanter Wellenlänge an. Solche Abweichungen wurden dagegen von mir an keiner Stelle beobachtet und widersprechen auch dem Charakter der GM-Schwingungen, deren Welle ja mit der Eigenschwingung des Abstimmsystems exakt übereinstimmen und sich dementsprechend auch linear mit der Drahtlänge d ändern soll.

Es blieb daher nur der Schluß übrig, die Ursache für diese Anomalie in der Struttischen Anordnung selbst zu suchen,

und als solche wurde nach einigen Versuchen die Lage der Schwingröhre senkrecht zu ihrem Abstimmssystem ermittelt. Bekanntlich stellt jeder Knick eines Lechersystems eine Reflexionsstelle dar, so daß bei senkrechter Abwinkelung der Schwingröhre, wie es bei der Strutt'schen Anordnung der Fall ist, die Elektroden bis zur Knickstelle als ein abgestimmtes Schwingungssystem aufgefaßt werden können, womit ein zweites System, nämlich die hinter der Knickstelle liegenden, durch die verschiebbare Brücke abstimmbaren Lecherdrähte gekoppelt ist. Tatsächlich konnten denn auch durch bloßes Abbiegen der Röhre die von Strutt in seiner Fig. 7 angegebenen Verhältnisse reproduziert werden, wie es in Fig. 6 dargestellt ist. Darin ist der Verlauf der Wellenlänge einmal bei der normalen, allen früheren Messungen zugrunde liegenden Lage der Röhre in Richtung der Lecherdrähte, das andere Mal senkrecht dazu dargestellt. Aus dem Abweichen der Wellenlänge von dem linearen Kurvenverlauf unmittelbar nach der Frequenzrückkopplung ist deutlich die störende Wirkung der Knickstelle im Lechersystem zu ersehen, während bei gestreckten Drähten die Welle genau der Eichgeraden der Lecherdrähte folgt. Auf die gleiche Ursache dürften auch weitere Anomalien der Strutt'schen Kurven zurückzuführen sein, doch wurden dieselben, da sich die Störung ja mit Sicherheit vermeiden läßt, nicht weiter untersucht.

Zum Schluß sei als Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen darauf hingewiesen, daß die Betrachtung der Wellenlängen einer Bremsfeldschaltung allein als Funktion der Spannungen zu keinem befriedigenden Ergebnis führen kann, wenn nicht die Abstimmverhältnisse sowohl innerhalb als auch außerhalb der Schwingröhre weitgehende Berücksichtigung finden. Wie solche Resonanzen der Röhrenelektroden durch Abriegelung mit Blockkondensatoren sich praktisch durchführen lassen, habe ich bereits früher gezeigt (10). Tatsächlich wird denn auch unter diesen Umständen die Barkhausensche Relation (1), soweit es auf Grund der theoretischen Vernachlässigungen zu erwarten ist, in befriedigender Weise erfüllt. Es erscheint nach den vorliegenden Untersuchungen fraglich, ob dieser Forderung auch bei den Messungen Kalinins (11) in ausreichender Weise Genüge geleistet ist.

Zusammenfassung

1. Die Philips-Senderöhre TA 0810 ergibt keine „reinen“ Barkhausen-Kurz-, sondern nur Gill-Morrell-Schwingungen, wobei jedoch noch ein geringer Übergangsbereich zu erkennen ist. Die Ursache dieser Abweichung von anderen Versuchsergebnissen liegt nicht in einer Konstanz der Glühspannung gegenüber dem Emissionsstrom, da beide Fälle identisch sind, sondern allein in dem groben Spiralgitter der Philipsröhre.

2. Erhöht man bei unveränderlicher Glühspannung die Gitterspannung, so tritt eine Reihe von Schwingungsgebieten auf, deren Wellenlängen nicht absolut konstant, sondern durch die Abstimmverhältnisse gegeben sind.

3. Die von Strutt als Zieherscheinungen gedeuteten Frequenzsprünge sind unharmonischen Oberschwingungen der Lecherdrähte in Verbindung mit den Röhrenelektroden zuzuschreiben.

4. Die trotz konstanter Abstimmung innerhalb der Gill- und Morrell-Bereiche noch auftretenden geringen Wellenänderungen mit der Gitterspannung sind auf die unter 1. angeführten Übergangsbereiche zurückzuführen.

5. Die Zunahme der Wellenlänge mit kleinerem Anodendurchmesser widerspricht nicht der Barkhausenschen Theorie, sondern wird, da es sich um GM-Schwingungen handelt, durch die größere Kapazität der kleineren Anode bewirkt.

6. Neben diesen Resonanzfrequenzen der Paralleldrähte zeigen sich noch kurzwelligere Schwingungsbereiche, die Resonanzen der Röhrenelektroden zugeschrieben werden, wobei der kürzeste Bereich von 17,5 cm Welle einer Resonanz des Gitters entspricht.

7. Einige Anomalien der Struttischen Kurven werden auf eine durch die senkrechte Anordnung der Schwingröhre zu ihrem Abstimmsystem bewirkte Knickstelle in den Lecherdrähten zurückgeführt.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Zitate

- 1) M. J. O. Strutt, Ann. d. Phys. [5] **4**. S. 17. 1930.
- 2) H. E. Hollmann, Ann. d. Phys. **86**. S. 129. 1928; Proc. I. R. E. **17**. S. 229. 1929.
- 3) a. a. O. 2), S. 172.
- 4) H. E. Hollmann, Ann. d. Phys. **86**. S. 1026. 1928; Jahrb. d. drahtl. Tel. **33**. S. 128. 1929.
- 5) a. a. O. 2) § 6.
- 6) Über den Schwingungszustand Lecherscher Paralleldrähte in Verbindung mit einer Dreielektrodenröhre. Vgl. auch: A. Scheibe, Jahrb. d. drahtl. Tel. **27**. S. 1. 1926.
- 7) Vgl. auch M. T. Grechowa, Phys. Ztschr. **29**. S. 726. 1928.
- 8) H. E. Hollmann, El. Nachr. Techn. **6**. S. 253. 1929.
- 9) G. Potapenko, Ztschr. f. Techn. Phys. **10**. S. 542. 1929.
- 10) a. a. O. 2), Teil II, § 3.
- 11) W. J. Kalinin, Ann. d. Phys. [5] **2**. S. 498. 1929.

(Eingegangen 22. März 1930)

***Versuche über die Reflexion von Röntgenstrahlen
an einem künstlich hergestellten Schichtenkörper***

Von W. Deubner

(Gekürzte Gießener Dissertation)

(Mit 5 Figuren)

§ 1. Das Zustandekommen der Farben bei den Becquerel'schen Photochromien erklärte Zenker¹⁾ durch die Annahme durchlässiger und reflektierender Ebenen in der wirksamen Schicht der Platte. Diese Elementarebenen dachte er sich entstanden durch die Einwirkung stehender Lichtwellen, diese wiederum durch das Zusammenwirken des einfallenden und reflektierten Lichtes. Infolge des Zusammenwirkens sämtlicher Ebenen vermag ein derartiges System von allem einfallenden Lichte nur solches zu reflektieren, für welches die Phasendifferenz der einzelnen Anteile stets eine ganze Anzahl von Wellenlängen beträgt. Das ist aber gerade die Farbe, die das System hervorgerufen hat. Diese Erklärung war lange Zeit eine reine Hypothese und erst im Jahre 1895 gelang es Otto Wiener, die erwähnten Elementarebenen wirklich nachzuweisen. Inzwischen vervollkommneten Lippmann und andere das Verfahren mehr und mehr; er verstand es vor allem, die farbenprächtigen Aufnahmen haltbar zu machen und dem Verfahren erst praktische Bedeutung zu geben.

Läßt man auf eine Lippmannsche Platte weißes Licht unter verschiedenen Winkeln auffallen, so ändert sich die Farbe des reflektierten Lichtes mit dem Einfallswinkel in demselben Maße, wie sich der Gangunterschied der einzelnen Anteile ändert. Benutzt man also einfarbiges Licht, so findet die Reflexion nur unter einem ganz bestimmten Winkel statt. Eine solche Platte vermag also das Licht selektiv zu reflektieren. Würde es möglich sein, den Abstand der Elementarebenen mehr und mehr zu

1) B. Donath, Die Grundlagen der Farbenphotographie S. 20. 1906, Verlag Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

verkleinern, so müßte es schließlich gelingen, auch Röntgenstrahlen selektiv zu reflektieren, mit anderen Worten, mit ihr ein Röntgenspektrum zu entwerfen. Leider fehlt im Röntgengebiet die reflektierende Schicht zur Herstellung stehender Wellen und infolgedessen muß man hier in anderer Weise vorgehen. Nun besitzt aber ein Kristall die Fähigkeit, Röntgenstrahlen an seinen Netzebenen selektiv zu reflektieren; von dieser Eigenschaft macht man ja in der Röntgenspektroskopie ausgiebigen Gebrauch. Die Ähnlichkeit beider Vorgänge legt es nahe, den Kristall als eine Lippmannsche Platte von entsprechenden Dimensionen aufzufassen und in der Tat hat ja auch Bragg die Entstehung der Kristallinterferenzen in dieser Weise gedeutet.

In seinem Buche „Atombau und Spektrallinien“ hat Sommerfeld¹⁾ im Anschluß an die Braggsche Anschauung die Bedingungen, unter denen von einem beugenden Mittel Interferenzen zu erwarten sind, ausführlich dargelegt. Demzufolge würde ein der Lippmannschen Platte nachgebildeter Körper von entsprechend verkleinerten Dimensionen Röntgeninterferenzen erzeugen können. Koeppe²⁾ hat versucht, einen solchen lamellaren Körper herzustellen, indem er auf einer sehr dünnen, elektrolytisch abgeschiedenen Cadmiumschicht eine solche aus Silber abschied, darauf wieder eine solche aus Cadmium und so fort. Die Dicke der einzelnen Metallschicht war von der Größenordnung 10^{-8} cm. Den zerstreuen Silberpünktchen der Lippmannplatte sollten hier die Metallatome selbst entsprechen. Ein möglichst gleichmäßiger Aufbau wurde dadurch erzielt, daß die Herstellung mit einem eigens dafür konstruierten Apparat³⁾ erfolgte. Bei der Herstellung seiner Röntgenaufnahmen arbeitete Koeppe nach der Methode des gebogenen Kristalls; trotz langer Belichtungszeiten war es ihm nicht gelungen, die erwarteten Interferenzen zu finden.

§ 2. Diese Untersuchung auf elektrolytisch hergestellte Schichtenkörper, die aus anderen Metallen bestehen, sowie auf solche, die in anderer Weise hergestellt sind, auszudehnen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. Zur Herstellung seiner

1) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 3. Aufl. S. 160. Verl. Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1922.

2) H. Koeppe, Dissertation Gießen S. 9. 1923.

3) H. Koeppe, a. a. O. S. 19.

Schichtenkörper benutzte Koeppe zwei getrennte Bäder, und zwar dienten als solche die wäßrigen Lösungen der Nitrate. Das zu belegende Platinblech war an einem schwenkbaren Arm befestigt, so daß der einmal eingestellte Elektrodenabstand während der ganzen Versuchsdauer gleich blieb. Die Herstellung erfolgte etwa in dieser Weise: Um den etwaigen Einfluß des Platins auszuschalten und dem Bleche eine bestimmte Oberflächenstruktur zu geben, wurde zunächst eine verhältnismäßig dicke Silberschicht abgeschieden; dann wurde das Blech aus dem Silberbad herausgenommen, in destilliertem Wasser abgespült und in das Cadmiumbad gebracht, wo alsdann die Erzeugung der Cadmiumschicht erfolgte. In der gleichen Weise wurde nun eine Silberschicht aufgetragen, dann wieder eine solche aus Cadmium und so fort. Durch die Anwendung der erwähnten Vorrichtung erfolgte die Herstellung der Schichtenkörper ohne große Mühe in kürzester Zeit. Die Dicke der einzelnen Metallschicht wurde aus der verbrauchten Coulombzahl und der Größe der belegten Oberfläche unter Anwendung des Faradayschen Gesetzes berechnet. Ganz besondere Sorgfalt erforderte stets das Reinigen der Bleche. Koeppe¹⁾ reinigte seine Auffangebleche zunächst mit Säuren und glühte später aus. Statescu²⁾, der optische Untersuchungen an elektrolitisch niedergeschlagenen Metallschichten ausführte, beschreibt ein besonderes Verfahren der Reinigung. Er hing die zu reinigende Platte zunächst als Kathode in Schwefelsäure und elektrolysierte, danach spülte er in einem Natron-Alkoholbad nach. Als Kriterium für die Reinheit der Platte gibt er an, daß sie beim Eintauchen in Wasser vollkommen benetzt würde. Der unerwünschten Mitabscheidung von Wasserstoff begegnete Koeppe³⁾ durch die Anwendung geeigneter Badflüssigkeiten. Auch die Frage nach der Grenzschichtdicke hat Koeppe eingehend behandelt.

Nun zu meinen eigenen Versuchen. Im Anschluß an die Koeppeesche Arbeit versuchte ich zunächst die Herstellung eines Schichtenkörpers aus Cadmium und Silber, und zwar verwendete ich als Silberbad eine Lösung von 0,3 g Silbernitrat in 100 cm³ Wasser, als Cadmiumbad eine solche von 8 g Cadmium-

1) H. Koeppe, a. a. O. S. 19.

2) C. Statescu, Ann. d. Phys. **33**. S. 1032. 1910.

3) H. Koeppe, Dissertation Gießen S. 11. 1923.

nitrat in 100 cm³ Wasser. Als Kathode diente auch hier ein Platinblech, als Anode ein Cadmium- bzw. Silberblech. Um die einzelne Schicht schnell und vor allem stets unter den gleichen Bedingungen entstehen zu lassen, baute ich mir eine einfache Vorrichtung, bei welcher passend angebrachte Anschläge dafür sorgen, daß der einmal eingestellte Elektrodenabstand stets gewahrt bleibt; gleichzeitig mit dem Eintauchen des Auffangebleches erfolgt auch der Stromschluß, so daß die Herstellung eines Schichtenkörpers wenig Mühe erfordert. Diese Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem um eine horizontale Achse drehbaren Hebelarm, welcher sich in Richtung dieser Achse verschieben läßt und an dem das Auffangeblech befestigt wird. Die Reinigung der Kathodenbleche erfolgte durch Abwaschen mit verdünnter Salpetersäure, Nachspülen mit destilliertem Wasser und Ausglühen. Schon bei meinen Vorversuchen zwecks Feststellung der günstigsten Stromstärke konnte ich feststellen, daß besonders das Silber bei der Abscheidung aus der von mir benutzten Lösung Neigung zur Bildung großer Kristalle zeigt. Auch konnte ich bei dieser Gelegenheit eine starke Fällung von Silber beim Eintauchen des mit einer Cadmiumschicht überzogenen Platinbleches in das Silberbad feststellen. Da die Vorbedingung für eine solche Fällung stets das Vorhandensein freier Metallionen in der Lösung ist, so beschloß ich, für die Folge Komplexsalzlösungen, bei denen keine oder doch nur außerordentlich wenige freie Metallionen vorhanden sind, zu verwenden. Als Silberbad diente eine Lösung von Kaliumsilberecyanid, als Cadmiumbad eine solche aus Kaliumcadmiumcyanid. Um nun die Konzentration der wenigen, in der Lösung vorhandenen freien Metallionen weiter zurückzudrängen, fügte ich noch einen Zusatz von freiem Kaliumcyanid hinzu. Aber trotz dieser Vorsicht trat auch bei Verwendung dieser Salze Fällung von Silber ein, weshalb ich mich für eine andere Metallkombination entschied.

Ich wählte Silber und Gold; diese beiden Metalle sind ausgesprochene Edelmetalle und liegen in der Spannungsreihe sehr nahe zusammen, so daß eine gegenseitige Fällung hier kaum zu befürchten ist. Auch in diesem Falle erfolgte die Abscheidung wieder aus der wäßrigen Lösung der komplexen Salze $K[Au(CN)_2]$ und $K[Ag(CN)_2]$. Der Einfachheit halber sollten beide Bäder kalt verwendet werden. Nach den Angaben von

Foerster¹⁾ muß das Goldbad unter diesen Umständen einen Goldgehalt von wenigstens 3,5 g im Liter haben, um gleichmäßige Niederschläge zu ergeben. Die Dicke der einzelnen Schicht wurde mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes aus der verbrauchten Elektrizitätsmenge und der Größe der zu belegenden Oberfläche berechnet.

Bevor ich zur Herstellung eines Schichtenkörpers für die Röntgenuntersuchung schritt, versuchte ich durch Vorversuche festzustellen, ob und in welchem Maße hier eine Fällung des Goldes durch das Silber eintrat; denn die äußerst feinen Schichten, die ich erstrebte, konnten durch eine ganz geringfügige Auflösung schon ganz verschwinden. Zu diesem Zwecke brachte ich eine verhältnismäßig dicke Silberschicht 15 Min. lang ohne jede Stromzufuhr in das Goldbad; von einer Goldabscheidung war nach dieser Zeit wenigstens mit dem bloßen Auge nichts zu erkennen. Um reine Goldschichten, reine Silberschichten und beide Metalle übereinander, miteinander vergleichen zu können, wandte ich folgendes Verfahren an: Bei der Herstellung eines Schichtenkörpers wurde das Kathodenblech schräg eingespannt und zwar so, daß bei der Erzeugung einer Silberschicht die eine Flächendiagonale des Bleches senkrecht auf der Flüssigkeitsoberfläche stand, bei der Bildung der Goldschicht entsprechend die andere. Auf diese Weise entstanden auf dem Auffangebleche zwei dreieckige Flächenstücke, von denen das eine nur mit Silber, das andere dagegen nur mit Gold belegt war, während auf dem übrigen Teil sich die Schichten überdeckten. Es zeigte sich, daß die Stelle, welche nur mit Goldschichten und diejenige, die mit beiden Metallen belegt war, kaum einen Unterschied in der Färbung zeigten. Jedenfalls ist die Färbung des Goldes für die Färbung des Schichtenkörpers bestimmend.

Noch eine andere Fehlerquelle wird bei der Herstellung des Schichtenkörpers eine Rolle spielen. Das ist die Auflösung der Metalle in den Bädern selbst. Daß eine solche Auflösung stattfindet, hat schon Oberbeck²⁾ bei seinen Versuchen festgestellt; diese verhältnismäßig langsame Auflösung ermöglichte es ihm gerade, die Dicke der Grenzsicht festzustellen. Da das in den von

1) Fr. Foerster, *Elektrochemie wäßriger Lösungen* 3. Aufl. S. 499, J. A. Barth, Leipzig 1922.

2) A. Oberbeck, *Wied. Ann.* 31. S. 337. 1887.

mir benutzten Bädern vorhandene Cyankalium diese Auflösung stark begünstigen wird, so versuchte ich, wenigstens einige Anhaltspunkte über diesen Vorgang zu bekommen. Zu diesem Zwecke führte ich Potentialmessungen in ganz ähnlicher Weise aus, wie es Oberbeck getan hat. Nachdem auf dem zuvor gut gereinigten Platinbleche eine Silberschicht von etwa 10 μ Dicke erzeugt worden war, wurde ihr Potential gegen eine eingetauchte Normalelektrode, die ich mir nach den Angaben von Foerster¹⁾ hergestellt hatte, gemessen. Nach einigen Minuten trat ein starker Potentialabfall ein, ein Zeichen, daß sich die Schicht jetzt im wesentlichen aufgelöst hatte. Die Lösung der Schichten in den Bädern selbst geht, wie man hieraus entnimmt, verhältnismäßig langsam vor sich. Der hierdurch entstehende Fehler dürfte also nicht sehr groß sein, da die Aufbringung der einzelnen Schicht nur wenige Sekunden dauert.

Alle die hier besprochenen Fehler beeinträchtigen meine Versuche nicht, wenn sie nur immer regelmäßig wiederkehren. Denn es kommt weniger darauf an, eine ganz bestimmte Schichtdicke zu erreichen, als vielmehr darauf, einen vollkommen regelmäßigen Aufbau zu erzielen.

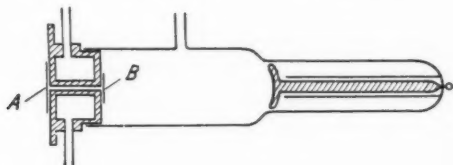
§ 3. Nun schritt ich zur röntgenographischen Untersuchung der Schichtenkörper. Die von mir benutzte Röntgenapparatur bestand aus einem großen Induktor in Verbindung mit einem Wehneltunterbrecher und einer technischen Coolidgeöhre mit massiver Wolframantikathode. Ein durch ein Uhrwerk betriebener Schalter schaltete den Primärkreis des Induktors nach einer Betriebsdauer von etwa 20 Sek. aus und nach Verlauf der gleichen Zeitspanne wieder ein und verhinderte so die zu starke Erhitzung der Antikathode. Diese Vorsichtsmaßregel war notwendig, da ein Ventil zur Unterdrückung des Verkehrstromes nicht vorhanden war. Der Einfachheit halber arbeitete ich nach der Methode des gebogenen Kristalls, welche eine Drehung des beugenden Mediums überflüssig macht. Als Spektrograph diente ein lichtdichter Bleikasten, in welchem Spalt, beugendes Medium und photographische Platte untergebracht waren.

Um auf jeder Platte ein Vergleichsspektrum zu haben, befestigte ich gleichzeitig mit dem zu untersuchenden Schichtenkörper einen gebogenen Steinsalzkristall auf dem Tisch des

1) Fr. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen 3. Aufl. S. 175. J. A. Barth, Leipzig 1922.

Spektrographen und zwar so, daß beide übereinander angeordnet waren und also gleichzeitig von der eintretenden Strahlung getroffen wurden. Wie schon die ersten Probeaufnahmen zeigten, lieferte die Röhre vorwiegend ein kontinuierliches Spektrum; auch konnte die Stromstärke infolge der langsamen Abkühlung der Antikathode bei dem eben besprochenen Betrieb nicht über 0,5 mA gesteigert werden, so daß eine Belichtungszeit von mindestens 6 Stunden notwendig war, um ein einigermaßen gut sichtbares Spektrum zu erhalten.

Mit dieser Anordnung untersuchte ich zwei Schichtenkörper; der erste bestand aus 40 Gold- und ebensovielen Silberschichten, der zweite war aus je 200 Schichten aufgebaut. Die Stärke der einzelnen Schicht war von der Größenordnung 10^{-8} cm. In beiden Fällen waren auf der photographischen Platte außer einer allgemeinen Schwärzung, die wohl von zer-



Einfachste der verwendeten Spezialröhren

Fig. 1

streuter Strahlung herrührte, nur die vom Steinsalz herrührenden Spektrallinien zu erkennen.

§ 4. So angenehm auch sonst das Arbeiten mit der bisher benutzten Röhre war, sie lieferte ein zu wenig ausgeprägtes Linienspektrum und war deshalb für die vorliegende Untersuchung wenig geeignet. Ich entschloß mich deshalb, meine Versuche mit einer Röhre, deren Konstruktion aus Fig. 1 zu erkennen ist, fortzusetzen. Sie war einfach herzustellen und gestattete eine gute Ausnutzung der erzeugten Strahlung.

Der Röhrenkörper besteht aus Glas und ist an seinem vorderen Ende durch einen Messinghohlkörper verschlossen. Dieser wird durch fließendes Wasser gekühlt. *AB* ist der Austrittskanal für die Röntgenstrahlung. Die aus Platinfolie bestehende Antikathode überdeckt den Kanal *AB* an der Stelle *B*; sie ist Antikathode und Fenster zugleich. Zur Evakuierung

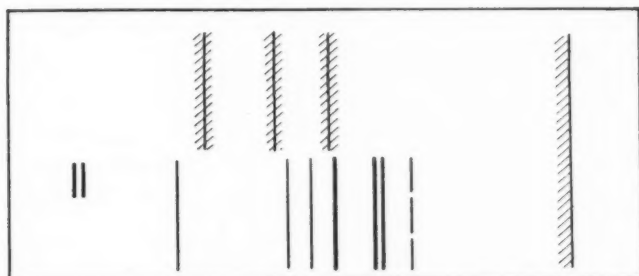
diente eine Diffusionspumpe aus Stahl¹⁾, an die die Röhre dauernd angeschlossen war. Durch die Beschaffenheit der Antikathode war der Belastbarkeit der Röhre eine Grenze gesetzt; denn schon bei einer Stromstärke von etwa 1,5 mA begann trotz intensiver Kühlung des ganzen Metallstückes die Antikathode *B* rotglühend zu werden und war in diesem Zustand dem Luftdruck nicht mehr gewachsen. Um zu verhindern, daß bei der geringsten Beschädigung der Antikathode die Röhre sofort unbrauchbar wurde, überklebte ich die Öffnung *A* mit Aluminiumfolie, die in diesem Falle den Luftdruck aufnahm. Wie die ersten Probeaufnahmen zeigten, war die Röntgenstrahlung der Röhre verhältnismäßig schwach. Bei bedeutend größerem Brennfleck der Kathodenstrahlen hatte der kreisrunde Durchgang *AB* nur einen Durchmesser von 1,5 mm und lediglich die auf diesem Flächenstück erzeugte Strahlung kann die Röhre durch *AB* verlassen. Diesen Nachteil durch Erweitern der kreisrunden Öffnung beseitigen zu wollen, ist schon deshalb nicht angängig, da wegen der größeren Entfernung von dem wärmeableitenden Messingkörper der mittlere Teil der Antikathode dann noch schlechter gekühlt würde. Um eine möglichst große wirksame Antikathodenfläche, deren sämtliche Teile dem kühlenden Messingkörper möglichst nahe liegen, zu erhalten, ersetzte ich den kreisrunden Durchgang *AB* durch einen rechteckigen mit der Höhe 4 mm und der Breite 1 mm.

§ 5. Mit einem gebogenen Steinsalzkristall erhielt ich nun ganz zufriedenstellende Aufnahmen; die *L*-Linien des Platins in erster und zweiter Ordnung waren sehr gut sichtbar. Nun ging ich zur Untersuchung mehrerer Schichtenkörper von ganz verschiedener Dicke der Einzelschichten über. Trotz dieser verschiedenen Beschaffenheit der einzelnen Präparate ergaben sämtliche Schichtenkörper die gleiche Anordnung der Linien, so daß der Vermutung Raum gegeben war, die Linien ständen mit der Schichtung selbst in gar keinem Zusammenhang. Dieser Gleichartigkeit wegen kann ich mich auf die Besprechung einer einzelnen Aufnahme beschränken. Der hierzu verwendete Schichtenkörper bestand aus 445 Gold- und Silberschichten, deren durchschnittliche Dicke durch Wägung zu etwa $14 \cdot 10^{-8}$ cm gefunden worden war. Die Aufnahme ergab drei ziemlich ver-

1) Die Pumpe wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Firma Arthur Pfeiffer in Wetzlar zur Verfügung gestellt.

waschene Linien. Zwei von ihnen, und zwar die dem Durchgangspunkte der direkten Strahlung am nächsten liegenden, hatten etwa gleiche Intensität, die dritte dagegen war sehr schwach.

Fig. 2 ist eine zeichnerische Nachbildung der Aufnahme in natürlicher Größe; ich habe hier wie im folgenden diese Art der Darstellung gewählt, da die Linien, auf die es gerade ankommt, schon im Original schwach sind und sich aus diesem Grunde eine direkte Wiedergabe nicht empfiehlt. Die untere Hälfte der Platte zeigt das Vergleichsspektrum des Steinsalz-kristalls, darüber sind die Linien, welche der Schichtenkörper hervorgerufen hat, sichtbar. Wenn es sich um Linien erster

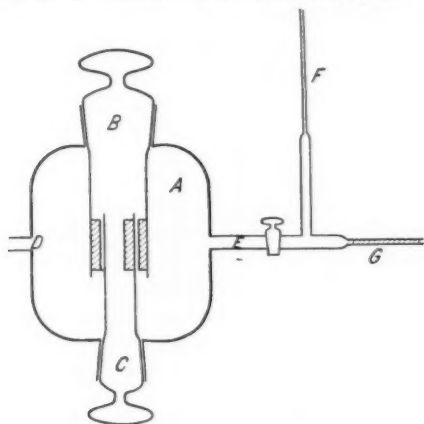


Oben Schichtenspektrum, unten Steinsalzspektrum

Fig. 2

Ordnung handelt und das scheint hier bestimmt der Fall zu sein, so rühren sie von einem Gitter her, dessen Konstante kleiner ist wie die des Steinsalzes. Ein Vergleich mit dem Steinsalzspektrum läßt vermuten, daß es sich hier um die stärksten Linien, also um die Platin- L -Linien α und β handelt. Ich habe nun unter der Voraussetzung, daß die α - und β -Linie in erster Ordnung zweimal vorhanden ist, daß also zwei verschiedene Gitter wirksam sind, versucht deren Gitterkonstante zu berechnen und fand dafür die Werte $2,34 \cdot 10^{-8}$ cm und $2,38 \cdot 10^{-8}$ cm für das eine, $1,98 \cdot 10^{-8}$ cm und $2,03 \cdot 10^{-8}$ cm für das andere Gitter. Daß nur drei Linien sichtbar sind, würde dadurch seine Erklärung finden, daß eine α - und β -Linie sich überdecken und zusammen die mittlere Linie ausmachen. Die beiden Metalle Silber und Gold kristallisieren in Form von flächenzentrierten Würfeln und

haben fast die gleiche Gitterkonstante, nämlich $2,34 \cdot 10^{-8}$ cm für die (111)-Ebenen und $2,03 \cdot 10^{-8}$ cm für die (200)-Ebenen. Diese Werte stimmen mit den gefundenen gut überein, und es besteht wohl kaum ein Zweifel darüber, daß die Linien von der Kristallstruktur der Metalle herrühren. Die geringe Intensität der (200) Linien hängt offenbar mit einer bestimmten Orientierung der Metallkristallite, also mit einer Faserstruktur, zusammen. Eine solche hat Bragg aus ähnlichen Ergebnissen bei der Untersuchung dünnster Goldfolien gefolgert¹⁾.



Erste Zerstäubungsapparatur

Fig. 3

§ 6. Sehr saubere und spiegelblanke Metallschichten lassen sich durch Kathodenzerstäubung herstellen. Zwar ist diese Methode nicht mit so einfachen Mitteln durchführbar wie die elektrolytische, ist doch hier eine Vakuumanlage sowie eine Hochspannungsmaschine nötig; in vieler Beziehung jedoch ist sie ihr weit überlegen. Eine in der Praxis erprobte Zerstäubungsapparatur hat Rümelin²⁾ beschrieben.

Daß ich jeweils zwei Metalle in abwechselnder Folge zu zerstäuben hatte, bedingte eine gewisse Kompliziertheit meiner Einrichtung. Zunächst mußten zwei Kathoden vorhanden sein,

1) W. H. Bragg, Nature **113**. S. 639. 1924.

2) G. Rümelin, Phys. Ztschr. **13**. S. 1222. 1912.

von denen sich jede einzeln einschalten ließ; sodann mußte sich das Auffangeblech bald vor die eine, bald vor die andere Kathode bringen lassen. Ferner sollte das Auffangeblech zylinderförmig gebogen sein, um nicht später deformiert werden zu müssen. Diesen Anforderungen genügte das von mir benutzte, in Fig. 3 dargestellte, aus Glas gefertigte Gefäß, wobei die schraffierten Flächen die gekrümmten Bleche andeuten.

Die beiden Kathoden sind auf der Innenseite der etwa 3,5 cm weiten Glasröhre *B*, welche in einem Schliff die Wandung des Gefäßes durchsetzt, befestigt. An ihrem oberen Ende trägt diese Röhre einen Handgriff, um sie drehen zu können. Auf der Außenseite einer dünneren Röhre *C* sitzt das Auffangeblech aus Platin, welches zugleich als Anode dient. Das mit *D* bezeichnete Rohr führt nach der Diffusionspumpe. Zwischen diese und das Zerstäubungsgefäß ist eine weite, mit Goldschaum gefüllte Röhre zum Absorbieren des Quecksilberdampfes eingeschaltet. Zur Luftzuführung dient ein Gipspfropfen *G*, welcher das ausgezogene Ende der Röhre *E* ausfüllt. Nach einigem Probieren gelang es mir, die Abmessungen des Röhrchens *G* so zu treffen, daß bei dauerndem Pumpen ausreichendes Vakuum erzielt und gehalten werden konnte. Das an seinem Ende ausgezogene Rohr *F*, dessen Spitze je nach Bedarf abgebrochen oder wieder abgeschmolzen werden kann, dient zum Einlassen von Luft beim Öffnen des Gefäßes. Ich umging auf diese Weise die Anbringung eines zweiten Hahnes und alle damit verbundenen Nachteile. Die benutzte Gleichstromdynamomaschine, welche bis zu 3000 Volt Spannung zu geben vermag, ist über einen Umschalter, ein Milliamperemeter und einen Vorschaltwiderstand von 20 000 Ohm mit den Elektroden verbunden. Als Spannungsanzeiger dient ein Braunsch'sches Elektrometer.

§ 7. Leider ist beim Zerstäubungsverfahren eine einfache Berechnung der niedergeschlagenen Metallmengen aus leicht zu messenden Größen nicht möglich. Denn da die Ausbreitung der Metallteilchen nach Güntherschulze als Diffusionsproblem aufzufassen ist, so ist auch die Form des Gefäßes und die Art des verwendeten Gases für die nach dem Auffangeblech gelangende Metallmenge bestimmend. Da aber bei den hier vorliegenden äußerst geringen Metallmengen eine direkte Wägung nicht durchführbar war, so versuchte ich, die zerstäubte Metallmenge nach einer Formel von Holborn und

Austin¹⁾ wenigstens größenordnungsmäßig zu berechnen und daraus auf die Dicke der entstandenen Metallschicht zu schließen. Die besagte Formel lautet: Bei 0,6 mA und 30 Min. Einschaltdauer beträgt die in Luft zerstäubte Metallmenge $q = 0,00163 \cdot \frac{A}{n} (V - 495) \cdot 10^{-2}$ mg. Sie ist gültig für Silber, Platin, Iridium, Kupfer und Nickel. A bedeutet das Atomgewicht, V die Betriebsspannung, n die Wertigkeit. Für die Wertigkeit muß man allerdings oft willkürliche Werte einsetzen, für Silber z. B. 2.

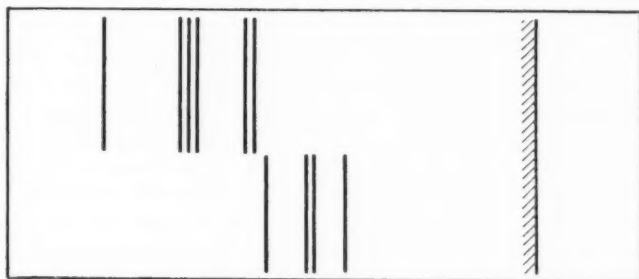
Auf die Zerstäubung von Silber angewandt und unter der Annahme, daß die zerstäubte Metallmenge der Stromstärke und der Zeit proportional ist, würde sich also ergeben, daß 5 mA bei einer Spannung von 850 Volt in der Minute 0,0000865 g dieses Metalls zerstäuben. Diese auf 4 cm², das ist gerade die Größe meines Auffangebleches, verteilt, würde eine Schicht von $205 \cdot 10^{-8}$ cm Dicke ergeben, natürlich unter der Bedingung, daß sämtliches Metall nach dem Auffangebleche wandert. Das ist aber bei weitem nicht der Fall und infolgedessen wird die erhaltene Schichtdicke geringer sein.

§ 8. Zu meinen ersten Zerstäubungsversuchen verwandte ich wieder die beiden Metalle Cadmium und Silber. Als Auffangeblech diente ein sauber poliertes Platinblech von 4 cm² Fläche. Schon bei meinen Vorversuchen machte ich die Erfahrung, daß das Cadmium im Vergleich zum Silber sehr langsam zerstäubt. Vermutlich hängt dies mit der leichten Oxydierbarkeit dieses Metalls zusammen. Den großen Unterschied in der Zerstäubungsgeschwindigkeit suchte ich durch entsprechend gewählte Expositionszeiten auszugleichen. So betrug bei der Herstellung eines später röntgenographisch untersuchten Schichtenkörpers die Stromstärke 5 mA, die Einschaltdauer 3 Sek., wenn Silber zerstäubt wurde; sie betrug dagegen 60 Sek. bei der gleichen Stromstärke, wenn Cadmium zerstäubt wurde. Die Schichten wurden einzeln nacheinander hergestellt; dabei wurde die Röhre C jeweils so gedreht, daß das Auffangeblech der gerade zerstäubenden Kathode gegenüberstand. Nachdem in dieser Weise etwa 25 Schichtenpaare hergestellt waren, wurde die Röhre C mitsamt dem Auffangeblech zusammen mit dem

1) L. Holborn und L. Austin, *Wissensch. Abhandl. der Phys.-Techn. Reichsanstalt* 4. S. 101. 1903.

Kristall in den Spektrographen eingesetzt und in gewohnter Weise eine Röntgenaufnahme gemacht. Die folgende Skizze stellt diese Aufnahme dar.

Außer dem Vergleichsspektrum, welches der Steinsalzkristall hervorgerufen hat, sind sechs ziemlich scharfe Linien sichtbar, die jedoch, wie ich durch spätere Aufnahmen an reinem Platinblech bestätigt fand, von der Platinunterlage herrührten. Die rechnerische Auswertung der Aufnahme zeigte, daß sowohl die (111) Ebenen sowie die (200) Ebenen des in Form von flächenzentrierten Würfeln kristallisierenden Platins bei der Erzeugung des Spektrums mitgewirkt hatten.



Oben Linien vom Schichtenkörper, unten Steinsalzlinsen

Fig. 4

Das Auftreten der soeben besprochenen Linien ist in jedem Falle störend und um dem in Zukunft zu begegnen, erzeugte ich meine Metallniederschläge direkt auf der Glaswandung der Röhre *C*. In dieser Weise stellte ich mir eine reine Silberschicht, eine reine Kupferschicht sowie einen Schichtenkörper aus beiden Metallen her und benutzte diese drei Präparate als beugende Medien. Obgleich die Belichtungszeit dieselbe war wie früher, zeigte sich außer den gut sichtbaren Vergleichslinien in keinem Fall eine Andeutung einer Linie auch nicht einer solchen, die die kristalline Struktur der Metalle selbst als Ursache hat.

§ 9. Da meine Röntgenröhre durch den anhaltenden Betrieb ohnehin stark gelitten hatte und um die Röntgenintensität weiter zu steigern, entschloß ich mich zum Bau einer neuen Röhre und zwar einer Ionenröhre vom Haddingschen¹⁾ Typus.

1) A. Hadding, Ztschr. f. Phys. 3. S. 369. 1920.

Eine solche mit kupferner Antikathode wurde in der Instituts-werkstätte für meine weiteren Versuche gebaut. Neben Anti-kathode und Röhrenkörper wird auch die Kathode durch fließendes Wasser gekühlt und zwar wird ihr, da sie in diesem Falle die spannungführende Elektrode ist, das Kühlwasser tropfenweise zu- und abgeführt. Ich umging auf diese Weise die Komplikation, welche isoliert aufgestellte Wassergefäße bedeuten. Um die Röhre bequem mit der Diffusionspumpe evakuieren zu können, ließ ich durch eine sehr enge Kapillare dauernd Luft einströmen, durch welche Maßnahme die Einregulierung eines bestimmten Vakuums ohne Schwierigkeit möglich war. Eine Gundelachsche Ventilröhre beseitigte das in der Röhre sonst stark vorhandene Verkehrtlicht.

Die Vorversuche mit der neuen Röhre verliefen zu meiner Zufriedenheit und da ich den zuletzt mit der alten Röhre schon untersuchten Schichtenkörper noch zur Hand hatte, benutzte ich ihn zu einer ersten Aufnahme. Nach einer Belichtungszeit von 2 Stunden zeigte die Platte zwei vom Schichtenmaterial herrührende Linien, eine gut sichtbare im Abstände 5,8 cm und eine zweite, sehr schwache im Abstände 6,7 cm vom Durchstoßpunkte der direkten Strahlung. Unter der Annahme, daß es sich in beiden Fällen um die Kupfer-Linie $K\alpha$ handelt, fand ich als Gitterkonstante die Werte $2,37 \cdot 10^{-8}$ cm und $2,08 \cdot 10^{-8}$ cm, welche mit den Werten $2,34 \cdot 10^{-8}$ für die (111) Ebenen und $2,03 \cdot 10^{-8}$ cm für die (200) Ebenen des Silbers in guter Übereinstimmung sind. Da sich sonst keinerlei Linien vorfanden, so war damit bewiesen, daß sämtliche Linien von den Silberkristalliten der Schicht herrührten. Aber noch mehr läßt sich aussagen. Wären nämlich die Kristallite in der Schicht ganz regellos angeordnet, so müßten beide Linien in etwa gleicher Stärke vorhanden sein. Daß aber die Linie, welche von der Ebenenschar (111) herrührt, weitaus die stärkste ist, zeugt offenbar von einer ganz bestimmten Anordnung der Silberkristallite in der Schicht und zwar scheinen diese größtenteils mit ihrer (111) Ebene der Unterlage parallel zu liegen. Eine ebensolche Lage der Kristallite fand auch S. Dembinska¹⁾ bei ihren durch Kathodenzerstäubung hergestellten Platinschichten.

Bisher war es mir noch in keinem Falle gelungen, irgendwelche, von der Schichtenfolge herrührende Interferenzen zu

1) S. Dembinska, Ztschr. f. Phys. 54. S. 46. 1929.

erhalten. Wenn das Nichtgelingen nicht noch irgendwelche Gründe hat, deren Beseitigung nicht in meiner Macht liegt, so könnte es bei genügender Röntgenintensität noch daran liegen, daß die Schichtung nicht regelmäßig genug war, oder daß zu wenig Schichtenpaare vorhanden waren. Leider ließen sich mit meiner Zerstäubungsapparatur nur etwa 25 Schichtenpaare herstellen; danach hatte sich der Schliff *C*, welcher durch den Luftdruck mit ziemlicher Kraft gegen das Gefäß gepreßt wurde, so festgesetzt, daß es nicht mehr möglich war, ihn zu bewegen. Um mehr Schichtenpaare herstellen zu können, baute ich meine Apparatur so um, daß ich den im Innern leicht drehbar angeordneten Auffangezylinder durch einen außen vorbeigeführten Elektromagneten bewegen konnte. Mit dieser Einrichtung stellte ich mir Schichtenkörper her, die aus etwa 500 einzelnen Kupfer- und Silberschichten bestanden; aber auch diese erzeugten nur die schon erwähnten Linien der Silberkristallite, obwohl die Belichtungszeit weiter ausgedehnt worden war.

Stromstärke und Einschaltdauer wurden stets so gewählt, daß die Dicke der Einzelschicht von der Größenordnung 10^{-8} cm war; sie war also die nämliche wie bei den elektrolytisch hergestellten Schichtenkörpern.

§ 10. Die bisherige Herstellungsweise bot wenig Sicherheit für einen vollkommen regelmäßigen Aufbau der Schichtenkörper. So war es z. B. schwierig, die Einschaltdauer, die ja nur wenige Sekunden betrug, stets genau zu bekommen. Ferner änderte sich kurz nach dem Einschalten die Stromstärke gemäß der zunehmenden Erwärmung des Gases. Wenn daher die Herstellung der Schichten schnell hintereinander erfolgte, so waren die Stromverhältnisse andere, als wenn aus irgendeinem Grunde einmal eine Verzögerung eintrat. Diese und noch andere Fehler ließen sich bei der bisherigen Herstellungsweise niemals ganz vermeiden und so beschloß ich den Bau einer neuen, vollkommen automatisch arbeitenden Zerstäubungsapparatur. Der Kürze halber will ich nur das Prinzip dieses neuen Apparates schildern, ohne mich auf Einzelheiten einzulassen. In einer evakuierbaren Glasglocke befinden sich zwei Kathoden, von welchen aus die Zerstäubung gleichzeitig erfolgt, während sich der Auffangezylinder zwischen ihnen, durch ein genau gleichmäßig laufendes Uhrwerk getrieben, langsam umdreht. Um ein Ineindiffundieren beider Metalle nach Möglichkeit zu verhindern,

ist der ganze Zerstäubungsraum durch eine Scheidewand aus Glimmer in zwei Hälften geteilt. Die verschiedene Zerstäubungsgeschwindigkeit der beiden zur Verwendung kommenden Metalle konnte durch entsprechend gewählte Stromstärke wieder ausgeglichen werden.

§ 11. Die zur Verwendung kommenden Metalle waren Silber und Kupfer. Der Auffangezylinder, eine dünnwandige Glasröhre von etwa 1,5 cm Durchmesser und 5 cm Länge, wurde vor dem Bestäuben durch Kochen in einer schwefelsauren Lösung von Kaliumbichromat nach Möglichkeit von allen anhaftenden Oberflächenschichten befreit, wiederholt mit destilliertem Wasser abgespült und dann im Trockenschrank getrocknet. Bei meinen Vorversuchen, die ich in Luft, Stickstoff und Wasserstoff ausführte, machte ich die Erfahrung, daß sich von diesen drei Gasen der Wasserstoff für meine Zwecke am besten eignete; deshalb verwandte ich ihn bei allen folgenden Versuchen.

Wie ich schon oben bemerkte, waren die benutzten Auffangezylinder dünnwandige Glasröhren, die bei großer Oberfläche nur geringes Gewicht besaßen. Bei dem vollkommen automatischen Betrieb konnte ich ohne Mühe Schichtenkörper von so großer Schichtenzahl herstellen, daß ihr Gewicht mit einer gewöhnlichen Analysenwage schon bequem festzustellen war. Das bedeutete einen großen Vorteil, denn ich war jetzt in der Lage, die Dicke der einzelnen Schicht zu berechnen. Wie das im einzelnen geschah, darauf möchte ich jetzt ganz kurz eingehen. Zunächst erfolgte die Herstellung des Schichtenkörpers aus beiden Metallen. Ganz zu Anfang der Zerstäubung wurden durch Regulierung der Maschinenspannung und des Vakuums unter Benutzung geeigneter Vorschaltwiderstände die gewollten Stromstärken eingestellt, alsdann wurde jegliches Nachregulieren ganz vermieden.

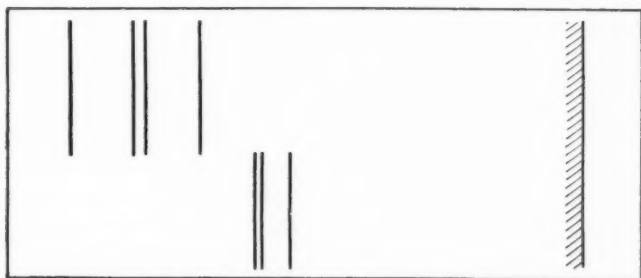
Um nun festzustellen, wieviel Kupfer der Schichtenkörper enthielt, bzw. wie stark die einzelne Körperschicht war, setzte ich die Apparatur genau wie vorher zusammen und zerstäubte nur Kupfer mit genau der gleichen Stromstärke bei gleicher Spannung. Es war also mit Bestimmtheit anzunehmen, daß diesmal die gleiche Menge Kupfer zerstäubte und nach dem Auffangezylinder wanderte wie vorhin bei der Herstellung des Schichtenkörpers. Aus der Umdrehungszahl des Zylinders und

aus der abgeschiedenen Metallmenge ließ sich die Dicke der Einzelschicht dann leicht berechnen.

Das gleiche wiederholte ich für das Silber.

Das Gewicht der beiden zuletzt abgeschiedenen Metallmengen ergab bis auf eine kleine Differenz wieder das Gewicht des Schichtenkörpers.

Die Besprechung der Röntgenaufnahmen von zwei in dieser Weise hergestellten Schichtenkörpern soll im nächsten Abschnitt erfolgen.



Oben Linien vom Schichtenkörper, unten Steinsalzlinsen

Fig. 5

§ 12. Die nachstehende Skizze ist eine zeichnerische Nachbildung einer der Originalaufnahmen. Der hierzu verwendete Schichtenkörper bestand aus 450 Kupfer- und ebenso vielen Silberschichten von je $9 \cdot 10^{-8}$ bzw. $14 \cdot 10^{-8}$ cm Dicke.

Die photographische Platte zeigt außer dem Vergleichsspektrum vier Linien und zwar die stärkste im Abstände 5,75 cm, zwei schwächere in den Abständen 6,55 und 6,70 cm und eine kaum sichtbare im Abstände 7,65 cm vom Durchstoßpunkte der direkten Strahlung aus gemessen. Zur Auswertung der Linien zeichnete ich mir die Anordnung des Spektrographen im Querschnitt möglichst genau auf. Nachdem ich noch die Schwärzungen auf der Platte und die sie erzeugenden Strahlen eingezeichnet hatte, maß ich die Größe der Ablenkungswinkel mit dem Winkelmesser und konnte, sobald ich durch Vergleich mit dem Steinsalzspektrum den Ursprung der Linie erkannt hatte, die Gitterkonstante fast ohne Rechenarbeit finden. In dieser Weise erkannte ich sämtliche Linien als $K\alpha$ -

Linien und fand für die erstgenannte eine Gitterkonstante von $2,39 \cdot 10^{-8}$ cm, für die dritte eine solche von $2,05 \cdot 10^{-8}$ cm. Diese Zahlen sind mit den Werten $2,34 \cdot 10^{-8}$ cm für die (111) Ebenen und $2,03 \cdot 10^{-8}$ cm für die (200) Ebenen des Silbers in leidlicher Übereinstimmung. Für die restlichen zwei Linien fand ich in gleicher Weise die Gitterkonstanten $2,11 \cdot 10^{-8}$ cm und $1,83 \cdot 10^{-8}$ cm; auch diese sind in guter Übereinstimmung mit den Werten $2,05 \cdot 10^{-8}$ cm für die (111) Ebenen und $1,79 \cdot 10^{-8}$ cm für die (200) Ebenen des Kupfers. Diese Zuordnungen wurden bestätigt durch Aufnahmen mit den einzelnen Metallen. Sämtliche Interferenzen verdanken auch hier wieder ihren Ursprung der kristallinen Struktur der Metalle. Irgendwelche von der Schichtung selber herrührende Linien konnte ich auch bei dieser Aufnahme nicht bemerken. An welchen Stellen sie etwa zu erwarten sind, darüber möchte ich zum Schluß noch ein paar Worte sagen. Wenn, wie ich nach der angegebenen Methode fand, bei diesem Schichtenkörper die einzelne Kupferschicht eine Stärke von $9 \cdot 10^{-8}$ cm, die einzelne Silberschicht eine solche von $14 \cdot 10^{-8}$ cm hat, so findet sich im Abstände $23 \cdot 10^{-8}$ cm die gleiche Anordnung wieder und diese Zahl würde also die Gitterkonstante darstellen. Unter Zugrundelegung dieses Ebenenabstandes findet man für die $K\alpha$ -Linie des Kupfers für die erste Ordnung als Reflexionswinkel 2° , als Ablenkungswinkel 4° , für die zweite Ordnung als Ablenkungswinkel $7^\circ 40'$, für die dritte $11^\circ 40'$ und für die vierte Ordnung $15^\circ 20'$. Durch Einzeichnen dieser Ablenkungswinkel in die Maßskizze findet man die Lage der $K\alpha$ -Linie in erster Ordnung zu 0,5 cm, die der zweiten Ordnung zu 1,1 cm, die der dritten zu 1,7 cm und endlich die der vierten Ordnung zu 2,3 cm von der 0-Linie aus gemessen.

Die röntgenographische Untersuchung eines zweiten, in derselben Weise hergestellten Schichtenkörpers mit etwa halb so dicken Elementarebenen ergab das gleiche Resultat, nur daß die Interferenzlinien gemäß der geringeren Metallmenge schwächer sind.

§ 13. In diesem letzten Abschnitt möchte ich noch in aller Kürze die Untersuchung eines nach dem Müllerschen Verfahren¹⁾ hergestellten Schichtenkörpers besprechen. Er bestand

1) K. Müller, Naturw. 14 S. 43. 1926.

nach den Angaben der Herstellerfirma aus 50 Silber- und ebensovielen Kupferschichten von je 10 μ Dicke; seine Oberfläche war schwach gelblich gefärbt und hatte das matte Aussehen, welches für nicht polierte, elektrolytische Niederschläge charakteristisch ist. Einen schmalen Streifen dieser Folie klebte ich um einen Glaszylinder, setzte diesen in den Spektrographen ein und machte in gewohnter Weise eine Aufnahme. Nach einer Belichtungszeit von 3 Stunden zeigte die Platte, abgesehen von den Vergleichslinien des Steinsalzkristalls zwei ziemlich starke und drei schwächere Linien; vier von ihnen wurden durch Vergleich mit früheren Aufnahmen als α -Linien, die durch die Kupfer- und Silberkristallite der Schicht hervorgerufen wurden, erkannt. Die fünfte Linie erwies sich als β -Linie und lieferte unter dieser Voraussetzung die Gitterkonstante 2,41, welche diejenige der (111)Ebenen des Silbers ist.

Zwei andere Aufnahmen, welche ich unter Anwendung eines anderen Teiles der Folie herstellte, zeigten jeweils die gleichen Linien am gleichen Orte. Auch hier zeigte sich in keinem Falle eine Linie, die von der Schichtung herrühren konnte. Wie bereits erwähnt, betrug die Dicke der Einzelschicht 10 μ , die gleiche Anordnung fand sich also im Abstände $200 \cdot 10^{-8}$ cm wieder, so daß die Gitterkonstante in diesem Falle gleich dieser Größe gesetzt werden mußte. Die einzelnen Ordnungen hätten in diesem Falle also noch enger beieinander liegen müssen, wie es bei den von mir hergestellten Schichtenkörpern der Fall gewesen wäre.

Zusammenfassung

§ 14. Es wurde durch Übereinanderlagern sehr dünner Gold- und Silberschichten auf elektrolytischem Wege ein lamellarer Schichtenkörper hergestellt. Dieser wurde nach der Methode des gebogenen Kristalls mit einer eigens dafür gebauten Röhre röntgenographisch untersucht. Als Ergebnis dieser Untersuchung ist festzustellen, daß alle erhaltenen Interferenzlinien von der Kristallstruktur der Metalle herrühren.

Auch durch Kathodenzerstäubung hergestellte Schichtenkörper wurden in gleicher Weise untersucht. Ihre Herstellung erfolgte anfangs mit einer von Hand zu betätigenden Vorrichtung, später mit einer vollkommen automatisch arbeitenden Apparatur. Auch hier ergab die rechnerische Auswertung der Spektro-

gramme, daß sämtliche Interferenzlinien die Kristallstruktur als Ursache haben. Genau die gleichen Ergebnisse lieferte auch der nach dem Müllerschen Verfahren auf elektrolytischem Wege hergestellte Schichtenkörper. Es ist also mit diesen Hilfsmitteln nicht möglich gewesen, mit einem der Lippmannschen Platte nachgebildeten Körper von entsprechend verkleinerten Dimensionen Röntgeninterferenzen zu erzeugen. Die gewonnenen Erfahrungen werden bei weiteren Versuchen über Interferenz von Röntgenstrahlen von Nutzen sein können.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1926—1929 im Physikalischen Institut der Universität Gießen ausgeführt. Für die Überlassung des Themas sowie für das fördernde Interesse bin ich Hrn. Geheimrat König zu großem Dank verpflichtet. Ganz besonderer Dank gebührt Hrn. Prof. Cermak für seine unermüdliche Hilfe während des ganzen Verlaufes der Arbeit.

(Eingegangen 11. März 1930)

**Wirkungsquerschnitt und Molekelbau¹⁾
der Isomere von C_4H_{10}**

Von Ernst Brüche

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG)

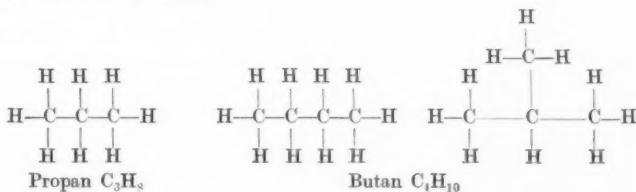
(Mit 6 Figuren)

Inhalt: 1. Problemstellung. — 2. Meßergebnisse im Bereich 7 bis 1,5 V/Volt. — 3. Meßergebnisse im Bereich 1,5—0,5 V/Volt. — 4. Diskussion. — 5. Zusammenfassung.

1. Problemstellung

Die Isomerie, eine typische Erscheinung der organischen Chemie, möge an dem einfachsten Fall, der Strukturisomerie der gesättigten Kohlenwasserstoffe, erläutert werden.

Es seien Kohlenstoffatome mit je vier „Valenzen“ und Wasserstoffatome mit je einer Valenz gegeben und die Aufgabe gestellt, aus 3 bzw. 4 Kohlenstoffatomen und 8 bzw. 10 Wasserstoffatomen im Sinne der Strukturformeln, also durch rein formales Vorgehen, alle möglichen Verbindungen zu kombinieren. Wir finden durch Probieren, daß es nur eine Lösung der Aufgabe im Falle von 3 C-Atomen und 8 H-Atomen gibt, dagegen schon zwei Lösungen im Falle von 4 C-Atomen und 10 H-Atomen, nämlich:



1) Fünfte Mitteilung zum Thema: „Wirkungsquerschnitt und Molekelbau“. Die vorhergegangenen vier Mitteilungen vgl. Ann. d. Phys. 83. S. 1065. 1927; [5] 1. S. 93. 1929; [5] 2. S. 909. 1929; [5] 4. S. 387. 1930.

Während die Formel C_3H_8 also eindeutig ist, ist C_4H_{10} zweideutig und, wie man leicht nachweisen kann, C_5H_{12} dreideutig, C_6H_{14} fünfeutig usw. Für $C_{13}H_{28}$ gibt es schon 802 Möglichkeiten.

Der Chemiker nennt derartige in der Struktur verschieden aufgebaute Verbindungen Struktur-Isomere¹⁾ und hat nachgewiesen, daß diesen aus der Valenztheorie folgenden formalen Bildungen reale Stoffe entsprechen, denen (wenig) unterschiedliche Eigenschaften zukommen.

Der einfachste Fall von Isomerie tritt bei dem oben besprochenen Beispiel des Butans auf, das als Normalbutan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ und Isobutan $CH_3 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ bekannt ist. Ob die Strukturunterschiede dieser beiden Gase auch Unterschiede in den Wirkungsquerschnittskurven bedingen und welcher Art die Unterschiede sind, ist das Problem dieser Untersuchung.

Für die Untersuchung standen mir reinste Gasproben der I. G. Farbenindustrie zur Verfügung. Normalbutan und Isobutan waren in Anlehnung an die von Gladstone-Tribe²⁾ angegebenen Methoden aus Butyljodid bzw. Isobutyljodid und Alkohol unter Mitwirkung von Zink-Kupfer hergestellt, im Vakuum durch fraktionierte Destillation und Kondensation gereinigt, und auf ihre Reinheit durch Dampfdruckmessungen geprüft worden.

1) Die Strukturisomerie steht, was die Größe der Verschiedenheiten im molekularen Aufbau anbetrifft, zwischen der Polymerie und Stereoisomerie. Die Polymerie, so z. B. bei Äthylen $H_2C:CH_2$ und Propylen $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2$, ist unter unserem Gesichtspunkte uninteressant. Es werden dabei Stoffe zusammengeordnet, die zufällig *gleiches Verhältnis* der Anzahl von H- und C-Atomen haben, obwohl sie ganz verschieden aufgebaut sein können. Die Strukturisomerie beschäftigt sich mit Verbindungen *gleicher Anzahl* von H- und C-Atomen, die zwar mehr oder minder grobe Unterschiede im Aufbau, aber auch ausgeprägte Verwandtschaft besitzen. Die Raum- oder Stereoisomerie schließlich hat die feinsten Unterschiede in der räumlichen Lage der Atome bei gleicher allgemeiner Anordnung, also auch gleicher Strukturformel zum Gegenstande. Die Unterschiede, die wie bei Amylalkohol in der verschiedenen Drehrichtung der Polarisationssebene bestehen, sind nur mit den allerfeinsten physikalischen Untersuchungsmitteln feststellbar. Es erscheint sehr unwahrscheinlich, daß diese Unterschiede sich in den Wirkungsquerschnittskurven ausprägen.

2) Gladstone-Tribe, Chem. Ber. 6. S. 202, 454. 1873.

2. Meßergebnisse im Bereich 7—1,5 $\sqrt{\text{Volt}}$

Für die Messungen wurde die kürzlich beschriebene¹⁾ Ramsauerapparatur von Kreisform ohne Änderung benutzt. Die Schlitze hatten für alle Geschwindigkeiten die dort auf S. 391 angegebenen Ausmaße. Eine besondere Kühlung zum Ausfrieren der Fett- und Quecksilberdämpfe wurde wegen des niedrigen Dampfdrucks der Kohlenwasserstoffe ebenso wie in der vorhergehenden Arbeit nicht benutzt.

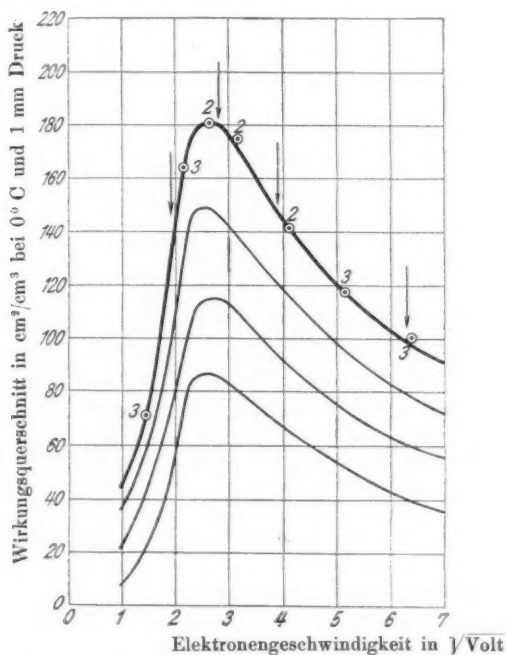
Da die Kurve von Normalbutan bereits bekannt ist¹⁾, besteht die experimentelle Aufgabe an sich allein in der Neu- festlegung der Isobutankurve. Dabei ist allerdings Voraussetzung, daß Butan und Isobutan genügend unterschiedliche Kurven besitzen. Ist das nicht der Fall, so werden die kleinen Unterschiede, die dadurch bedingt sind, daß beide Kurven in großem zeitlichen Abstand nacheinander gemessen sind, relativ stark ins Gewicht fallen, so daß möglicherweise ein ganz falsches Gesamtbild entsteht. Schon die ersten orientierenden Messungen zeigten, daß im Gegensatz zu dieser Voraussetzung die Kurven von Butan und Isobutan fast, eventuell sogar ganz übereinstimmend verlaufen. Damit änderte sich das Programm der Arbeit insofern, als es nun darauf ankam, die Wirkungsquerschnitte *beider Gase relativ zueinander* möglichst genau zu ermitteln.

In Fig. 1 sind die bereits bekannten Kurven der gesättigten Kohlenwasserstoffe unter Hervorhebung der Normalbutankurve dargestellt. Durch vier Pfeile sind diejenigen Geschwindigkeiten markiert, bei denen ich Vergleichsmessungen zwischen Normal- und Isobutan durchzuführen beabsichtigte. Die Ergebnisse der Messungen für diese vier Geschwindigkeiten 6,3 $\sqrt{\text{Volt}}$, 3,9 $\sqrt{\text{Volt}}$, 2,8 $\sqrt{\text{Volt}}$ und 1,9 $\sqrt{\text{Volt}}$ zeigt Fig. 2. In den einzelnen Diagrammen sind die Logarithmen der Elektronenintensitäten über dem Druck aufgetragen, so daß die Querschnittsgröße durch die Geradenneigung gegeben ist.²⁾ Es wurden, da es darauf ankam, die eventuelle Gleichheit des Querschnittsverlaufs *beider Gase* nachzuweisen, Einkäfigpunkte gemessen,

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. [5] **4**, S. 387. 1930.

2) Über Einzelheiten dieser Auftragung und Auswertung vgl. E. Brüche, Ann. d. Phys. **81**, S. 555. 1926.

was mir insofern günstiger zu sein schien, als die Ein- gegenüber den Zweikäftmessungen erfahrungsgemäß geringere Streuung zeigen. Eine derartige Einkäftmessung ist aber nur dann einwandfrei, wenn die Konstanz der Elektronenemission garan-



Wirkungsquerschnittskurven der gesättigten Kohlenwasserstoffe

Fig. 1

tiert ist. Daß diese Bedingung in restlos befriedigender Weise erfüllt war, zeigte sich daran, daß selbst während der Durchführung von mehreren Versuchsreihen, die für jede Geschwindigkeit je etwa 2 Stdn. in Anspruch nahmen, der Vakuumpunkt sich um weniger als 0,02 im Ordinatenmaßstab der Diagramme verschoben hatte. Im einzelnen wurde bei der Messung jeder der vier Geraden folgendermaßen vorgegangen:

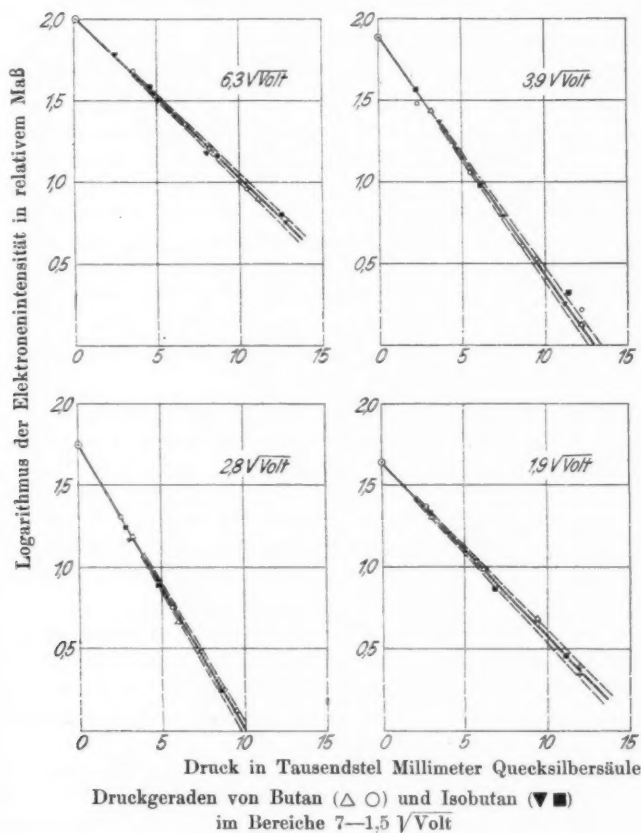


Fig. 2

Vakuumpunkt, 4 Messungen mit Normalbutan bei einem von Messung zu Messung steigenden Druck \triangle ,

Vakuumpunkt, 4 Messungen mit Isobutan bei usw. \blacktriangledown ,

Vakuumpunkt, 4 Messungen mit Normalbutan bei usw. \circ ,

Vakuumpunkt, 4 Messungen mit Isobutan bei usw. \blacksquare .

Legen wir durch die Meßpunkte der vier Diagramme je eine Gerade (—) hindurch, so entspricht diese Gerade den

Einzelmessungen beider Gase in gleicher Weise, d. h.: Die Wirkungsquerschnittskurven von Butan und Isobutan verlaufen zwischen 1,9 und 6,3 $\sqrt{\text{Volt}}$ Geschwindigkeit praktisch identisch.¹⁾

Allein bei dem Diagramm von 1,9 $\sqrt{\text{Volt}}$ könnte man geringfügige Unterschiede angedeutet finden. Natürlich kann man auch in den anderen Fällen keine absolute Identität behaupten, wird vielmehr versuchen, die Aussage über „praktische Identität“ durch die Angabe zu präzisieren, um wieviel sich die Querschnitte von Butan und Isobutan höchstens unterscheiden können. Legen wir dazu durch den Vakuumpunkt noch zwei Geraden (— — —), die abgesehen von stark herausfallenden Punkten die Meßpunkte einschließen. Wir erhalten so nach quantitativer Auswertung der Diagramme die Tab. 1,

Tabelle 1

Geschwindigkeit	Wirkungsquerschnitt		Größtmögl. Unterschied	
	Butan	Isobutan	ΔQ	$\frac{\Delta Q}{Q} \cdot 100$
$\sqrt{\text{Volt}}$	cm^2/cm^3	cm^2/cm^3	cm^2/cm^3	Proz.
6,3	92	92	$\pm 2,8$	$\pm 3,0$
3,9	137	137	$\pm 3,5$	$\pm 2,5$
2,8	164	164	$\pm 4,1$	$\pm 2,5$
1,9	96	96	$\pm 3,4$	$\pm 3,5$

nach der es ausgeschlossen erscheint, daß die Unterschiede zwischen den Butan- und Isobutanquerschnitten 5—7 Proz. überschreiten. Unwahrscheinlich scheint dem Verfasser sogar schon ein Unterschied von 4 Proz.

3. Meßergebnisse im Bereich 1,5—0,5 $\sqrt{\text{Volt}}$

Wir sahen, daß die WQ-Kurven von Butan und Isobutan im Bereich von 1,5—7 $\sqrt{\text{Volt}}$ entsprechend 2—50 Volt praktisch identisch verlaufen. Damit ist aber noch nicht gesagt, daß im Bereich höherer oder tieferer Geschwindigkeiten nicht doch Unterschiede vorhanden sind.

1) Hr. Dr. Schmieder vom Forschungs-Laboratorium Oppau der I. G.-Farbenindustrie teilte mir mit, daß auch er Butan und Isobutan bis 1,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ herab gemessen habe, ohne merkliche Unterschiede zu finden. Ich danke Hrn. Dr. Schmieder für die Erlaubnis, seine noch unveröffentlichten Ergebnisse hier mitteilen zu dürfen.

Im Bereich höherer Geschwindigkeiten ist das kaum zu erwarten, denn nach Lenards Massenproportionalitätsgesetz wird bei den Isomeren, die nicht nur gleiches Molekulargewicht, sondern auch gleiche Mengen des anormal stark absorbierenden Wasserstoffs enthalten, gleiche Absorption bei schnellen Strahlen auftreten.¹⁾

Im Bereich tieferer Geschwindigkeiten sind Unterschiede noch am ehesten zu erwarten, da hier für die Wechselwirkungen zwischen Elektron und Atom wellenmechanisch zu behandelnde Vorgänge bestimmend werden.

Nach diesen Überlegungen habe ich der Messung eines Punktes an der Meßgrenze meiner Apparatur besondere Sorgfalt zugewandt. Ich wählte $1,15 \sqrt{\text{Volt}}$ und erhielt bei dieser Geschwindigkeit tatsächlich einen deutlichen Unterschied in der Punktlage von Butan und Isobutan. Das zeigt Fig. 3, deren Daten ebenso erhalten wurden wie die der Fig. 2. Bei Auswertung der Diagramme erhält man 12 Proz. höhere Werte bei Normalbutan. Selbst wenn man noch so ungünstig auswertet, d. h. die Geraden durch die am weitesten „innen“ liegenden Einzelpunkte von Butan und Isobutan legt (— — —), läßt sich der Unterschied nicht fortbringen. Damit ist also bewiesen: *Die Wirkungsquerschnitte von Butan und Isobutan verlaufen bei $1,15 \sqrt{\text{Volt}}$ Geschwindigkeit nicht mehr identisch, vielmehr hat Isobutan kleinere Werte.*

Die nächste Frage ist die nach dem weiteren Verlauf der beiden Kurven bei noch kleineren Geschwindigkeiten. Diese Frage war mit meiner Apparatur nicht mehr zu beantworten, da wenig unterhalb des gemessenen Punktes ihre Geschwindigkeitsgrenze lag.

Durch freundliches Entgegenkommen von Hrn. Professor Ramsauer und Hrn. Dr. Kollath ist es möglich geworden, noch zwei Punkte unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ zu erhalten. Die Untersuchungen wurden mit der bereits anderweitig beschriebenen Apparatur²⁾ unter Anwendung von Kohlensäure-Alkoholkühlung an denselben Gasproben ausgeführt, die auch ich benutzte. Es

1) Daß bei Polymeren geringe, aber deutliche Abweichungen im Gebiet großer Elektronengeschwindigkeiten vorhanden sind, zeigten J. Silbermann (Diss. Heidelberg 1912) und A. Becker (Ann. d. Phys. 67. S. 458. 1922).

2) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 535. 1929.

wurden quantitative Zweikäfigpunkte in genau gleicher Weise gemessen, wie die bereits mitgeteilten Einkäfigpunkte. Das Ergebnis ist für die beiden untersuchten Geschwindigkeiten $0,8 \sqrt{\text{Volt}}$ und $0,5 \sqrt{\text{Volt}}$ in Fig. 4 dargestellt. Es ergeben sich

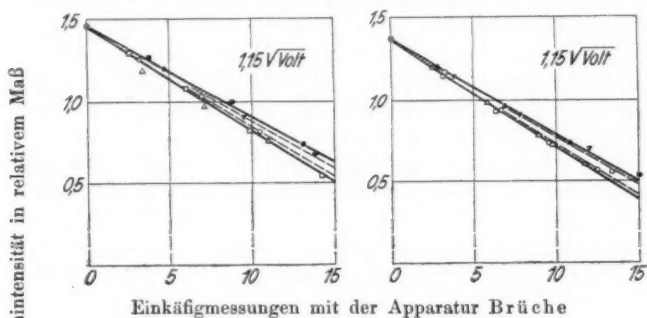
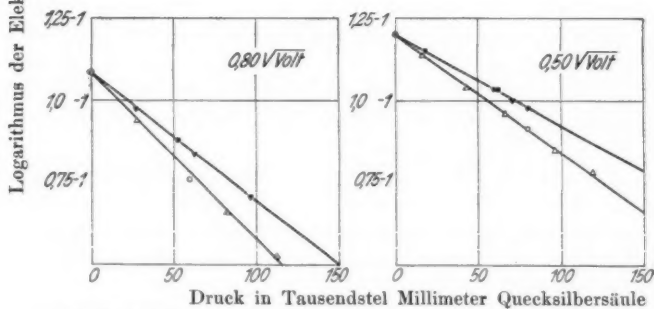


Fig. 3



Zweikäfigmessungen mit der Apparatur Ramsauer-Kollath

Fig. 4

Druckgeraden von Butan (\triangle \circ) und Isobutan (\blacktriangledown \blacksquare)
im Bereich unterhalb $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$

noch größere Unterschiede als bei $1,15 \sqrt{\text{Volt}}$, deren Erklärung durch Meßschwankungen ebenfalls unmöglich ist. In Tab. 2 sind die Ergebnisse aller Messungen unterhalb $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ zusammengestellt, wobei in besonderen Rubriken der prozentuale Querschnittsunterschied, der sich aus den gezeichneten Ge-

raden ergibt, und der sichergestellte Mindestunterschied eingetragen ist.

Tabelle 2

Geschwindigkeit	Wirkungsquerschnitt		$\frac{\Delta Q}{Q_{\text{Butan}}} \cdot 100$	Sichergestellter Mindestunterschied		Bemerkung
	Butan	Isobutan		ΔQ	$\frac{\Delta Q}{Q_{\text{Butan}}} \cdot 100$	
$\sqrt{\text{Volt}}$	cm^2/cm^3	cm^2/cm^3	$\%$	cm^2/cm^3	$\%$	
1,15	60	52	13	3,5	6	Apparatur Brüche, Einkäfig-Messungen
1,15	62	54	13	4	6	
0,80	61	47	23	—	—	Apparatur Ramsauer-Kollath, Zweikäfig-Messungen
0,50	44	34	23	—	—	

Wenn die Messungen auch keinen Zweifel mehr daran zulassen, daß die beiden untersuchten Gase bei kleinsten Geschwindigkeiten verschiedene Wirkungsquerschnitte haben, so wäre es doch denkbar, daß die Unterschiede nur auf Gasverunreinigungen beruhen. Das ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da die Gase der I. G. ursprünglich sicherlich bis auf Bruchteile eines Prozentes rein waren. Da aber durch das Abfüllen, Abschmelzen und Wiederöffnen der Gefäße usw. immerhin Verunreinigungen möglich gewesen wären, wurde die Reinheit der Gasreste durch Kondensationsproben und Dampfdruckmessungen noch besonders nachgewiesen. — Bemerkt sei auch, daß es gar nicht einfach ist, bei Annahme von Verunreinigungen mit bekannten Gasen bei kleinsten Geschwindigkeiten Unterschiede der Kurven und gleichzeitig bei höheren Identität zu erzielen.

4. Diskussion

Stellen wir zunächst die Meßergebnisse von Butan und Isobutan in einem Kurvenbild zusammen. Dabei ist zu bedenken, daß die Messungen oberhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ qualitative Einkäfigpunkte sind, die nach der früher festgelegten quantitativen Butankurve (Fig. 1) eingerichtet werden müssen, und daß die unterhalb $1 \sqrt{\text{Volt}}$ gemessenen quantitativen Zweikäfigpunkte

nach dem Vergleich der früheren Messungen von Ramsauer-Kollath und Brüche gegenüber letzteren zum Teil etwas höher liegen. Berücksichtigt man das alles, so erhält man Fig. 5, in die außerdem meine frühere Butankurve punktiert

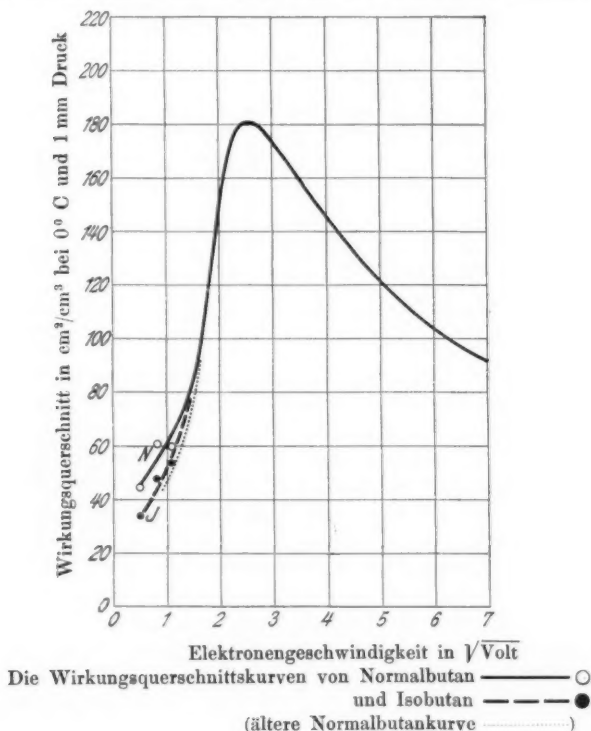


Fig. 5

eingetragen ist. Die beiden Normalbutankurven zeigen gegeneinander merkliche Abweichungen bei kleinsten Geschwindigkeiten. Nach den neu gemessenen Punkten unter $1 \sqrt{\text{Volt}}$

1) Hält man es durch die zwei Butanpunkte unter 1 Volt für sicher gestellt, daß die Kurve bis zur Untersuchungsgrenze abfällt, so ist damit ein interessanter Unterschied zwischen der Butankurve und der Methankurve mit ihrem Minimum aufgezeigt. Doch scheint es zur Klarstellung

scheint die Butankurve höher zu liegen als bisher angenommen worden war.

Die erste Hauptfrage der Diskussion lautet: Wie stimmt die Identität bzw. die Abweichung der WQ-Kurven mit den Aussagen sonstiger physikalischer Methoden überein? In Fig. 6 sind für mehrere bekannte Konstanten die in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe ansteigenden Werte aufgetragen.¹⁾ Dazu sind die Isobutanpunkte willkürlich an diejenigen Stellen

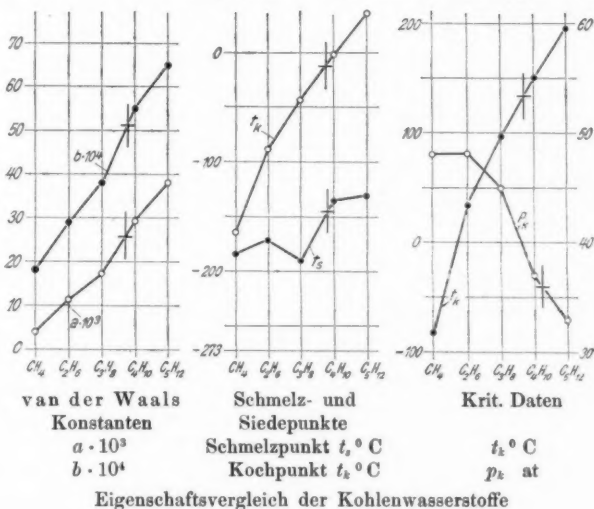


Fig. 6

der entstandenen Kurven eingetragen, die ihnen ihrer Ordinate nach zukommen. Man erkennt aus der Darstellung, daß Iso-

dieser Frage notwendig zu sein, weiteres experimentelles Material abzuwarten. Für die Vorstellungen vom „Stäbchenmodell“ ist übrigens zunächst gleichgültig, was sich ergibt, da diese Modellbetrachtungen für den Querschnittsverlauf bei kleinsten Geschwindigkeiten sowieso nicht anwendbar sind.

1) Entsprechendes gilt auch für die Dampfdruckkurven. Im logarithmisch-linearen Diagramm erhält man für die Kohlenwasserstoffreihe eine Schar parallelaufender Kurven. Die Isobutankurve ordnet sich dem Verlauf der anderen Kurven ein, wobei sie den Abstand Butan-Propan im Verhältnis 1:3 teilt.

butan gegenüber Butan durchgehend nur sehr geringe Eigenschaftsunterschiede besitzt, die in keinem Falle so groß sind wie die Unterschiede zwischen den einzelnen Gliedern der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Dem Sinne nach liegen die Unterschiede so, als ob sich das Butan (C_4H_{10}), wenn man es sich in Isobutan „umgewandelt“ denkt, zum Propan (C_3H_8) hin verschoben hätte. Die Aussagen der WQ-Messungen entsprechen diesen bekannten Tatsachen. Ihre Abweichungen sind gering bzw. Null. Dort, wo Abweichungen vorhanden sind, liegen die Isobutanpunkte unterhalb der Normalbutanpunkte, d. h. im Sinne einer Annäherung des Isobutans an Propan. Verwunderlich bleibt dabei allerdings, daß bei höheren Geschwindigkeiten überhaupt keine Unterschiede feststellbar waren. Um dem Verständnis dieser Beobachtung näher zu kommen, wollen wir annehmen, daß die in Fig. 6 dargestellte Einordnung des Isobutans auch in quantitativer Beziehung auf die WQ-Kurven übertragen werden darf. Danach sollten wir erwarten, daß die Isobutankurve durchgehend zwischen der Butan- und Propankurve liegt und den Abstand dieser Kurven im Verhältnis 1 : 4 teilt. Es würde das bedingen, daß z. B. beim Maximum die Isobutankurve 4,5 Proz. bzw. $8 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ unterhalb der Butankurve liegt. Dieser Wert ist gerade — man vgl. Tab. 1 — in der Größenordnung unserer Meßschwankungen. Wir erkennen daraus, daß möglicherweise auch bei höheren Geschwindigkeiten Unterschiede der Kurven beider Isomere vorhanden sind, die aber wegen ihrer Geringfügigkeit nicht hervortreten. Allerdings scheint es mir nach meinen Messungen sehr unwahrscheinlich zu sein, daß die Unterschiede in den WQ-Kurven so groß sind, wie es den sonstigen Eigenschaften entspricht. Die Unterschiede werden, wenn die scheinbare Identität nicht reell sein sollte, kaum 3 Proz. übersteigen. — Nach diesen Betrachtungen wird man das Unerwartete der Ergebnisse weniger in der praktischen Identität als in den sehr erheblichen Abweichungen bei kleinsten Geschwindigkeiten¹⁾ sehen.

1) Es bleibt abzuwarten, ob ein Dipoleinfluß bei Isomeren deutlich ist bzw. in welcher Weise er sich äußert. — Die Dipolmomente von Butan und Isobutan sind meines Wissens nicht bekannt, doch läßt sich nach den über die Kohlenwasserstoffe bekannten Daten (H. Sack, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 8, S. 336. 1929) vermuten, daß sie Null sind.

Die zweite Frage, die diskutiert werden soll, lautet: Was bedeutet die praktische Identität der WQ-Kurven für die Vorstellungen über das Stäbchenmodell der gesättigten Kohlenwasserstoffe bzw. das Modell des Isobutans? Man könnte zunächst zu folgern geneigt sein, daß die Gleichartigkeit der molekularen Felder mit der Stäbchenvorstellung nicht vereinbar ist, denn nach der chemischen Strukturformel sind Butan und Isobutan recht verschieden aufgebaut. Offensichtlich wäre dieser Schluß übereilt, denn die Aussagen der WQ-Kurven stehen nicht allein, werden vielmehr von den Aussagen der sonstigen physikalischen Daten unterstützt. Ich schließe daher umgekehrt daraus, daß in diesem Falle die Verschiedenartigkeit der Strukturformeln zu falschen Vorstellungen über den Bau beider Molekeln verleitet. — Es handelt sich hier um ein typisches Beispiel dafür, daß die Strukturformeln, die zur formalen Behandlung der Chemie ausgezeichnete Dienste leisten, nur ein rohes Abbild der Wirklichkeit geben, und daß man daher ihren Modellwert nicht überschätzen darf.¹⁾

Da wir die durch verschiedenartiges Material nahegelegte Stäbchenform der normalen Kohlenwasserstoffe kaum aufgeben können, werden wir zu der Vorstellung gedrängt²⁾, daß auch Isobutan eine ähnliche „Stäbchenordnung“ besitzt. Diese Aussage wird gemildert, wenn man daran denkt, daß die C-Kerne beim Butanstäbchen bekanntlich nicht in einer Geraden liegen, sondern gegeneinander gewinkelt sind. So wird ein ellipsoidisches Gebilde entstehen, dem die Isobutanmolekel in ihren Außenfeldern ähnlich ist.

Dieser Schluß beschränkt sich natürlich auf Butan und Isobutan. Bei anderen, komplizierteren Isomeren kann die

1) Ich habe auf Grund des WQ-Materials schon früher (Ann. d. Phys. 83. S. 1123. 1927) auf einen ähnlichen Fall bei Stickstoff und Kohlenoxyd hingewiesen.

2) Würden wir nur die Ähnlichkeit der WQ-Kurven und nicht die der sonstigen physikalischen Daten kennen, so bliebe noch ein anderer Ausweg. Die WQ-Messung kann an sich nichts über die Form der Molekel aussagen. Sie ergibt unabhängig von der Molekelgestalt dann gleiche Werte, wenn in verschiedenen Fällen die Summe der Molekelquerschnitte in Grundriß, in Aufriß und in Seitenriß gemessen gleich groß ist. Danach könnte also Butan ein Stäbchen, Isobutan eine Kugel sein. Doch ist dieser Ausweg schon deswegen unwahrscheinlich, weil wir in einem großen Geschwindigkeitsbereich praktische Kurvenidentität fanden.

Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette durchaus wesentliche Unterschiede der molekularen Felder bedingen, so daß auch stark unterschiedliche WQ-Kurven auftreten. Was für die WQ-Kurven zu erwarten ist, läßt sich von Fall zu Fall leicht an Hand des Vergleichs sonstiger physikalischer Eigenschaften voraussehen, denn das Experiment hat bisher im Groben stets Parallelität zwischen dem Vergleich der WQ-Kurven und dem Vergleich sonstiger physikalischer Eigenschaften ergeben.

Mit diesem Beispiel über die Anwendbarkeit der WQ-Untersuchung zur Bearbeitung atomchemischer Fragen schließe ich die Reihe meiner Arbeiten über dieses Thema ab. Ich glaube gezeigt zu haben, daß die Methode brauchbar und besonders auch entwicklungsfähig ist. An bearbeitbaren Problemen, die sicherlich auch zu manchem unerwarteten Resultat führen werden, ist kein Mangel.¹⁾

Zusammenfassung

1. Nach der magnetischen Kreismethode werden die Wirkungsquerschnitte von Normalbutan und Isobutan bei sechs ausgewählten Geschwindigkeiten zwischen 0,5 und $7\sqrt{\text{Volt}}$ gemessen, wobei besonderer Wert auf die relative Lage der Kurven zueinander gelegt wird.

2. Während zwischen 7 und $1,5\sqrt{\text{Volt}}$ Identität der Wirkungsquerschnittskurven bis zur Versuchsfehlergrenze von wenigen Prozent gefunden wird, werden bei Unterschreitung von $1,5\sqrt{\text{Volt}}$ Unterschiede deutlich, die bei $0,5\sqrt{\text{Volt}}$ schon rund 25 Proz. betragen.

3. Bei kleinen Geschwindigkeiten liegen die Isobutanpunkte tiefer als die Butanpunkte in Übereinstimmung mit den sonstigen physikalischen Daten.

4. Der quantitative Vergleich der sonstigen physikalischen Daten ergibt, daß die zu erwartenden kleinen Unterschiede nahe der Versuchsfehlergrenze liegen werden. Das Interessante ist daher mehr in den starken Abweichungen bei kleinsten Geschwindigkeiten als in der „praktischen“ Identität bei größeren Geschwindigkeiten zu sehen.

5. Wirkungsquerschnittskurven und sonstige physikalische Eigenschaften ergeben übereinstimmend, daß den verschieden-

1) Vgl. z. B. E. Brüche, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 8. S. 185. 1929.

artig geschriebenen Strukturformeln von Butan und Isobutan nur geringfügige Unterschiede in den molekularen Feldern gegenüberstehen.

Ich habe wieder der I. G. Farbenindustrie, Ammoniaklaboratorium Oppau, für die Überlassung der reinsten Gasproben zu danken. Ferner danke ich Frau Dipl.-Ing. Brüche-Lilienthal für die Durchführung der Messungen bei höheren Geschwindigkeiten und Hrn. Dr.-Ing. Kollath für die Freundlichkeit, an seiner eigenen Apparatur die Ergänzungspunkte bei kleinsten Geschwindigkeiten gemessen zu haben.

Berlin-Reinickendorf, im März 1930.

(Eingegangen 20. März 1930)

Untersuchungen über Gasentladungen in Wasserstoff. II¹⁾

Von Ernst Lau und Otto Reichenheim

(Mitteilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

(Mit 3 Figuren)

Zusammenfassung

Die blauen Schichten in einer H_2 -Entladung werden dadurch erzeugt, daß in ihnen im wesentlichen nur Elektronengeschwindigkeiten bis zur Ionisation von beigemengten Gasen auftreten. Diese Geschwindigkeiten reichen zur Anregung des Kontinuums des H_2 , aber nicht für das Viellinienspektrum des H_2 aus.

Es wird die Abhängigkeit des Auftretens der blauen Schicht am Anfang der positiven Säule von Beimengungskonzentration, Druck, Stromstärke und Rohrform untersucht.

Die Beobachtungen führten zu einer auch für andere Gase geeigneten Methode zur Messung von Anregungsspannungen. Die Anregungsspannung des Kontinuums und der Einfluß von Fremdgasen auf die spektrale Intensitätsverteilung wird diskutiert.

1. Neubert²⁾ hat bei Versuchen über Entladungserscheinungen in Wasserstoff zwei Arten von Schichten in der positiven Säule beobachtet: die engen blauen und die weiten rötlichen Schichten. Er hat festgestellt, daß die engen blauen Schichten nur in Gegenwart von Verunreinigungen auftreten und daß das Schichtpotential bei den blauen Schichten als kleinsten Wert etwa 12 Volt annimmt, während bei den weiten rötlichen Schichten Schichtpotentiale bis zu 30 Volt beobachtet worden sind.

Wir haben Beobachtungen in einem 2 m langen und 3 cm weiten Rohr angestellt, welches längere Zeit bei Stromdurchgang mit trockenem Wasserstoff durchspült war, so daß in demselben nur geringe aus der Glaswand durch die Entladung freigemachte Verunreinigungen enthalten waren. Wie Fig. 1 zeigt,

1) Abh. I vgl. Ann. d. Phys. [5] 3. S. 840. 1929.

2) P. Neubert, Dissertation, Leipzig, 1913.

treten in ihm die engen und die weiten Schichten gleichzeitig auf. Bei dieser Aufnahme betrug der Gasdruck 0,7 mm Hg und die Stromstärke etwa 90 mA. Als Stromquelle diente eine Gleichstrommaschine. Man sieht auf der kathodischen Seite des weiten Rohres engere bläuliche Schichten, während auf der anodischen Seite rote Schichten auftreten. Beim Umkehren der elektrischen Stromrichtung erscheinen die blauen Schichten allmählich auf der entgegengesetzten, jetzt kathodischen Seite, während auf der Seite, auf der sich vorher die blauen Schichten befanden, nunmehr die roten erscheinen. Die einfachste durch die weiteren Versuche bestätigte Erklärung ist, daß die blauen Schichten durch Verunreinigungen bedingt sind, die zur Kathode wandern, so daß am kathodischen Ende



Enge und weite Schichten in einem Entladungsrohr

Fig. 1

des Rohres eine Anreicherung der Verunreinigung, am anodischen eine Verarmung eintritt. Diese Konzentrationsunterschiede kehren sich beim Stromwechsel nur allmählich um. Als Verunreinigung kommt bei diesem Versuch im wesentlichen Sauerstoff oder eine Sauerstoff-Wasserstoffverbindung in Betracht.

Wie Skaupy¹⁾ gefunden hat, wandert in einem Gasgemisch das Gas mit geringerer Ionisationsspannung zur Kathode. Da die blauen Schichten zur Kathode wandern, müssen, wie im folgenden ausführlich behandelt wird, die Beimengungen, die die blauen Schichten hervorrufen, eine kleinere Ionisationsspannung als H_2 haben. Die Neubertsche Erkenntnis muß demnach dahin eingeschränkt werden, daß die blauen Schichten durch Verunreinigungen mit Gasen mit einer kleineren J_p als die von H_2 hervorgerufen werden.

Die Farbe der blauen Schichten ist nicht dadurch bedingt, daß Spektren der Verunreinigungen auftreten, sondern dadurch, daß in ihnen das kontinuierliche Wasserstoffspektrum stark auftritt, während das Viellinienspektrum fehlt oder sehr zurück-

1) F. Skaupy, Verh. d. D. Phys. Ges. 18. S. 230. 1916.

tritt.¹⁾ Alle unsere im folgenden beschriebenen Versuche sind mit der Theorie²⁾ im Einklang, daß das Wasserstoffkontinuum bei der Dissoziation des H_2 zu H_1 durch Elektronenstoß auftritt, und zwar liegen die dazu nötigen Elektronengeschwindigkeiten unterhalb der für die Anregung des Viellinienspektrums notwendigen. In den blauen Schichten erreichen also die Elektronen im wesentlichen Geschwindigkeiten, die zwar für die Anregung des Kontinuums, aber nicht für die des Viellinienspektrums ausreichen.

2. Die Entstehungsbedingungen der blauen Schichten sind am besten an der ersten Schicht der positiven Säule an der Grenze des Faradayschen Dunkelraumes zu beobachten. Wir untersuchten sie in einem Rohr, dessen kathodischer Teil in Fig. 2 abgebildet ist. *d* ist eine zylinderförmige Kathode gebräuchlicher Konstruktion in einem etwa 3 cm weiten Rohre. *a* ist die Gegend der ersten blauen Schicht, *b* eine sich daran anschließende helle, weißrote Schicht, zwischen *c* und *a* breitet sich der Faradaysche Dunkelraum aus, in *e*, einem Glasrohr von 1 cm Durchmesser, bilden sich die üblichen weißroten Wasserstoffschichten aus. Das Rohr wurde von trockenem, reinem H_2 in Richtung von der Kathode zur Anode durchströmt. Als Reduzierventil dient wie in Abhandlung I³⁾ ein ungefetteter Schliff. Dem Wasserstoffstrom konnten über einen zweiten gleichen Schliff in der Nähe der Kathode andere Gase beigemischt werden. Der Partialdruck der Beimengung wurde durch Veränderung des Druckes vor dem Ventil reguliert und an der Beobachtungsstelle, die durch ein Abzweigrohr mit einem McLeodmanometer verbunden war, gemessen. Das Verhältnis der ohne Stromdurchgang gemessenen Drucke von H_2 zu der Beimengung entspricht aber nach dem unter 1 Ausgeführten nicht den Verhältnissen während der Entladung, da die Beimengung an der Beobachtungsstelle angereichert

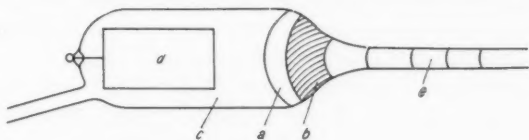
1) E. Lau hatte irrtümlich angenommen, daß das in den blauen Schichten auftretende Kontinuum auch den Verunreinigungen, die die Schichten hervorrufen, zuzuschreiben ist. Naturw. 14. S. 982. 1926.

2) P. M. S. Blacket u. J. Franck, Ztschr. f. Phys. 34. S. 389. 1925; J. G. Winaus u. E. C. G. Stückelberg, Proc. Nat. Acad. Amer. 14. S. 678. 1928.

3) E. Lau u. O. Reichenheim, a. a. O.

wird. Als Beimengungen wurden benutzt: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf, Benzindampf, Hg-Dampf, ferner die Edelgase Neon, Argon, Helium und Krypton. Während der im folgenden zunächst beschriebenen Versuche betrug der Druck des Wasserstoffs 0,7 mm, das Rohr wurde mit einer Stromstärke von 47 mA betrieben.

Wird das Entladungsrohr von reinem H_2 durchströmt und gibt die Glaswand keine Verunreinigung ab, so tritt keine blaue Schicht auf. Die geschichtete positive Säule beginnt dann erst im engen Rohrteil mit einer weißlich-rötlichen Schicht. Bei einer Beimengung von 1 Promille Stickstoff wölbt sich die erste Schicht ein wenig aus dem engen Rohr in den Dunkelraum vor und bekommt einen blauen Saum. Bei 2 Promille Beimengung bildet sich bereits im weiten Rohrteil eine



Versuchsanordnung

Fig. 2

Schicht aus, sie hat einen breiten blauen Rand nach der Kathode zu und enthält auf der anodischen Seite, die weißrot aussieht, das gesamte H_2 -Bandenspektrum. Bei 3 Promille Beimengung ist in dem weiten Raum, ähnlich wie in der Fig. 2 angedeutet, eine intensiv blau leuchtende Schicht (a) einer weißlichroten Schicht (b) vorgelagert, die blaue Schicht ist durch einen deutlichen dunklen Raum von der hellen weißen Schicht getrennt. Erhöht man die Konzentration des Stickstoffs weiter, so wird die blaue Schicht ausgedehnter, das Leuchten grauer und die Schicht bekommt einen durch die sogenannten positiven Stickstoffbanden verursachten rötlichen Saum nach der Kathode zu. Bei noch höherer Konzentration zieht sich die positive Säule wieder in das enge Rohr zurück.

Stickstoff hat, wie bekannt, fast dieselben Ionisationsspannungen wie H_2 . Das Auftreten der blauen Schicht führt zu der Annahme, daß sich in der Entladung ein Gas bildet, das eine kleinere J_p als H_2 hat. Es muß also das zugeführte

reine N_2 irgendwie verändert worden sein und eine chemische Verbindung mit H mit niedrigerer J_p gebildet haben.

Ähnlich wie Stickstoff verhält sich Sauerstoff.¹⁾ Auch hier ergibt etwa 0,2 Proz. O_2 -Beimengung eine blaue Schicht, in der auch einige O_2 -Banden schwach auftreten. Sauerstoff hat ungefähr dieselbe Ionisationsspannung wie Wasserstoff. O_2 selbst kann also ebensowenig wie N_2 die blaue Schicht hervorrufen, sondern eine Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindung.

Eine Beimengung von H_2O -Dampf und Benzindampf erzeugt gleichfalls eine vorgelagerte blaue Schicht. Auch bei Hg-Dampfbeimengungen treten ähnliche Erscheinungen wie bei Beimengungen von Stickstoff und Sauerstoff auf. Hat sich aber eine vorgelagerte getrennte Schicht von grünlichblauer Färbung ausgebildet, so enthält diese nur das Quecksilberspektrum und kein Wasserstoffkontinuum; in ihr werden also die Anregungsspannungen des Kontinuums nicht erreicht. Die Ionisationsspannung von Hg beträgt 10,4 Volt.

Ein anderes Verhalten zeigen die Edelgase Helium, Neon und Argon. Keine noch so großen Beimengungen erzeugen einen blauen Saum. Es ist dies verständlich, weil diese Edelgase hohe Ionisationsspannungen haben und keine Verbindungen mit H_2 eingehen, die eine kleinere J_p als Wasserstoff haben.

Krypton erzeugt einen kleinen blauen Saum in der ersten Schicht, läßt aber bei unseren Versuchen keine isolierte blaue Schicht erscheinen. Krypton hat eine J_p von etwa 13 Volt.

3. Die Messungen im vorigen Paragraphen gelten nur für die von uns gewählte Versuchsanordnung. Bei Änderungen der Dimensionen der Apparatur und der sonstigen Versuchsbedingungen ergeben sich andere Zahlenwerte.

a) Das Auftreten der blauen Schicht ist, wenn Stromstärke, Druck und Konzentration der Beimengung konstant sind, von dem Potentialgradienten abhängig. Zur Erzeugung dieser Schicht

1) Ein Unterschied zwischen Sauerstoff und Stickstoff besteht darin, daß nach Absperren der O_2 -Zufuhr die blaue Schicht trotz des strömenden Wasserstoffs erst in 20 Sek. völlig verschwindet, während bei Stickstoff nach Aufhören der Zufuhr die blaue Schicht nur 2–3 Sek. erhalten bleibt. Läßt man das Gasgemisch $H_2 + 0,2$ Proz. O_2 ohne Entladung durch das Rohr strömen und schaltet den Strom ein, so entsteht die blaue Schicht allmählich in einigen Sekunden. Sperrt man die Sauerstoffzufuhr in dem Augenblick ab, in dem man die Entladung einschaltet, so entsteht kein blauer Saum.

muß der Potentialgradient klein sein, damit auf einer genügend langen Strecke die zur Ionisation der Beimengung und zur Anregung des Kontinuums nötigen Elektronengeschwindigkeiten, aber noch nicht die für die Anregung des Viellinienspektrums nötigen Geschwindigkeiten vorhanden sind. Durch Zusammendrängung der Stromlinien infolge von Verengung des Rohres e wird auch bei a der Potentialgradient vergrößert. Um ihn wieder auf den früheren Wert herabzusetzen und dadurch die Trennung von roter und blauer Schicht hervorzurufen, sind größere Beimengungen nötig. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen und Benutzung eines engen Rohres e (Fig. 2) von 0,5 cm statt wie bisher 1 cm lichte Weite ist etwa 3 mal soviel Beimengung von Stickstoff oder Sauerstoff erforderlich, um den blauen Saum von der roten Schicht zu trennen. Durch Vergrößerung der Beimengungskonzentration werden mehr Ionen der Beimengung gebildet und damit wird der Potentialgradient herabgesetzt.

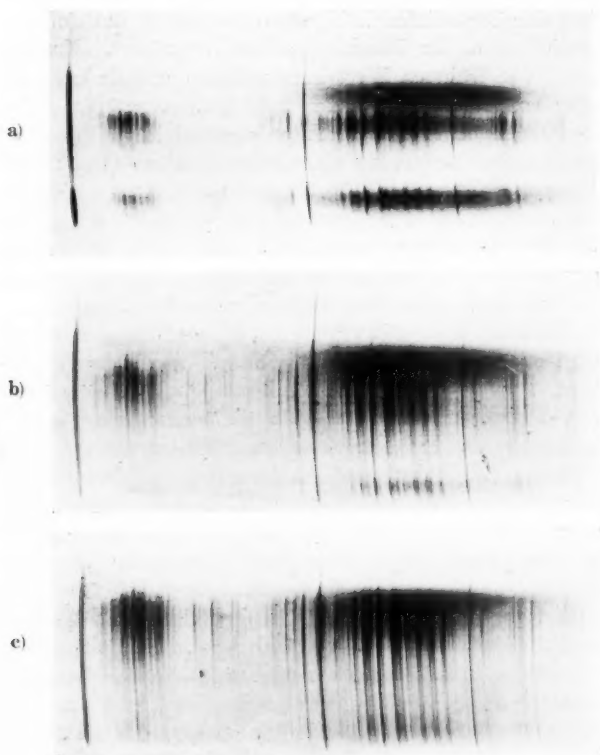
b) Verändert man den Druck des H_2 und damit die freie Weglänge der Elektronen, so ändern sich gleichfalls die Bedingungen für das Auftreten des blauen Saumes. Wird der Druck größer, d. h. die freie Weglänge kleiner, so werden die Zusammenstöße zwischen Molekülen und Elektronen häufiger. Damit wächst die Wahrscheinlichkeit, daß die Elektronen vor Erreichung größerer Geschwindigkeiten Moleküle der Beimengung treffen und diese ionisieren. Es ist also bei höherem Druck eine kleinere prozentuale Beimengung nötig, um eine getrennte blaue Schicht hervorzurufen, als bei kleinerem Druck.

In Fig. 3a, b, c werden drei Photographien wiedergegeben, in denen nur der Gesamtdruck geändert ist. Die Beimengung von Wasserdampf im Verhältnis zu Wasserstoff blieb konstant. Man sieht deutlich, daß bei höchstem Druck (a 1 mm) die blaue Schicht (Kontinuum) bereits durch einen Dunkelraum von der folgenden Schicht getrennt ist, bei niedrigen Drucken (b 0,5 mm und c 0,3 mm) dagegen der blaue Saum noch in die nächste Schicht hineinreicht.¹⁾

1) Aus den Bildern ergibt sich, daß bei höheren Drucken die Elektronengeschwindigkeiten homogener sind als bei geringeren Drucken. Hierauf soll in einer besonderen Arbeit eingegangen werden.

Bei diesen Aufnahmen sind die lichtschwachen Verlängerungen der starken Linien unter die Grenze der Anregungsspannung herunter in wesentlichen auf Reflexe zurückzuführen.

c) Das Auftreten der blauen Schicht ist ferner unter sonst gleichen Bedingungen abhängig von der Stromstärke. Je größer die Stromstärke, um so geringer kann der Partialdruck der Beimengung gewählt werden, um eine blaue Schicht her-



Erste Schicht bei verschiedenen Drucken

Fig. 3

vorzurufen. Mißt man die verschiedenen Konzentrationen der Beimengung und die Stromstärke, bei der sich die blaue Schicht gerade von der roten trennt, so ergeben sich die in der Tabelle zusammengestellten Werte. Als Beimengung wurde bei diesem Versuch Luft gewählt.

Das Rohr *e* (Fig. 2) war 0,5 cm weit, der Druck betrug 0,7 mm Hg.

Stromstärke in mA	Beimengung in ‰	Stromstärke × Verunreinigung
85	0,5 ₂	44
50	0,8 ₅	42
45	0,9 ₉	44
25	1,7 ₆	44
17	2,5 ₀	42

Aus der Tabelle ersieht man, daß das Produkt aus Beimengungskonzentration und Stromstärke konstant ist.

4. Die beschriebenen Beobachtungen führten zur Ausbildung einer Methode zur Messung von Anregungsspannungen. Durch geeignete Mengung von Gasen verschiedener Ionisationsspannung gelingt es, an der Grenze zwischen Faradayschem Dunkelraum und positiver Säule ein langsames Anwachsen der Elektronengeschwindigkeiten zu erreichen, so daß die einzelnen Spektrallinien je nach ihrer Anregungsspannung räumlich hintereinander erscheinen. Auch die in Fig. 3 wiedergegebenen Aufnahmen zeigen eine derartige „Anregungsdispersion“. Über diese Methode ist an anderer Stelle bereits berichtet worden.¹⁾

5. Einige Tatsachen, die sich aus unseren Untersuchungen über die Anregung des Kontinuums ergeben haben, sollen hier besonders behandelt werden. Die Anregungsspannung des Kontinuums wurde von Horton und Davies²⁾ und Lau³⁾ mit 12,6 Volt angegeben. Übereinstimmend hiermit finden wir, daß das Kontinuum auf unseren Aufnahmen bei ungefähr gleicher Anregungsspannung wie H_{β} auftritt. Eine Anregung bei 11,6 Volt, wie Kaplan⁴⁾ gemessen hat, finden wir nicht. Die Anregungsfunktion für das Kontinuum ist außerordentlich scharf. Das Kontinuum tritt plötzlich bei etwa 12,6 Volt auf und zeigt unterhalb 14 Volt ein ausgesprochenes Abfallen der Intensität.

1) E. Lau u. O. Reichenheim, Naturw. 18. S. 86—87. 1930 und W. Finkelnburg, E. Lau u. O. Reichenheim, Ztschr. f. Phys. im Druck.

2) F. Horton u. A. C. Davies, Phil. Mag. 46. S. 872. 1923.

3) E. Lau, Ann. d. Phys. 77. S. 183. 1925.

4) J. Kaplan, Proc. Nat. Acad. Amer. 13. S. 760. 1927.

Es geht dieses aus Fig. 3a hervor. Auf dieser Figur sieht man auch das Kontinuum noch einmal in der Gegend der höchsten Oszillationsstufen der Fulcherbanden auftreten. Das ist vielleicht so zu erklären, daß unter Aussendung dieser Banden das erregte Molekül auf den Term fällt, der unter Aussendung des Kontinuums zur Dissoziation führt.

Die Intensität des Kontinuums und seine spektrale Intensitätsverteilung ist von der Beimengung abhängig. Sauerstoffbeimengung verursacht im sichtbaren Teil des Spektrums ein relativ stärkeres Auftreten des Kontinuums als Stickstoff und Hg-Dampf. Eine genaue Untersuchung über die Abhängigkeit des Kontinuums von der Beimengung ist im Gange.

(Eingegangen 3. April 1930)
